ORSAY
N° d'ordre : 2708

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Dominique HORN CHANDESRIS

ETUDE PAR PHOTOEMISSION ANGULAIRE DE METAUX DE TRANSITION ; ROLE DES CORRELATIONS ENTRE ELECTRONS d

Soutenue le 26 avril 1933, devant la Commission d'Examen

MM.	J.	FRIEDEL	Président
	F.	GAUTIER	
	J.	LECANTE	
	Y.	PETROFF	Examinateurs
	C.	MANUS	
	Y.	BAER	
Mme	M.C.	DESJONQUERES	

UNIV.
LYDEN
LIBR.

ORSAY
N° d'ordre :

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Dominique HORN CHANDESRIS

ETUDE PAR PHOTOEMISSION ANGULAIRE DE METAUX DE TRANSITION ; ROLE DES CORRELATIONS ENTRE ELECTRONS d

Soutenue le 26 avril 1983, devant la Commission d'Examen

MM.	J.	FRIEDEL	Président
	F.	GAUTIER	Examinateurs
	J.	LECANTE	
	Y.	PETROFF	
	C.	MANUS	
	Y.	BAER	
Mme	M.C.	DESJONQUERES	

Je remercie Monsieur J. FRIEDEL qui a accepté de présider le jury de cette thèse, Monsieur F. GAUTIER qui a bien voulu en être le rapporteur et Messieurs Y. BAER et C. MANUS pour leur participation au jury.

Je tiens à exprimer tous mes remerciements à Jean LECANTE qui a dirigé ce travail d'équipe avec toutes ses qualités scientifiques et humaines. Je voudrais témoigner ma reconnaissance à Yves PETROFF qui m'a aidée à orienter mon travail.

Gilbert CHAUVIN, Daniel DAGNEAUX, Claude GUILLOT, Robert PINCHAUX, Jean RIBALET, Henri ROUSSEAU et Pierre THIRY, par leurs conseils et leur aide efficace, m'ont permis de réaliser ce travail.

Tout au long de cette étude, nous avons confronté nos résultats aux calculs du groupe de théoriciens : Marie-Catherine DESJONQUERES, François DUCASTELLE, Daniel SPANJAARD et Guy TREGLIA. Cette collaboration a été particulièrement fructueuse et agréable.

Je remercie enfin l'ensemble des personnels du laboratoire LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique, du LAL (Laboratoire de l'Accélérateur Linéaire) et du SPAS (Service de Physique des Atomes et des Surfaces) du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay pour le support technique dont j'ai bénéficié, ainsi que toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation pratique de ce mémoire, en particulier Madame CHAUCHON pour la dactylographie.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I - DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

I - Le rayonnement synchrotron

II - Le monochromateur

III - L'enceinte expérimentale

1 - Le vide

2 - Préparation et caractérisation des échantillons

3 - L'analyseur de photoélectrons

IV - Le système de commande de l'acquisition de données

CHAPITRE II - LE MODÈLE À ÉLECTRONS INDÉPENDANTS. RÉSULTATS OBTENUS SUR DES MONOCRISTAUX DE CUIVRE

A - Le modèle utilisé

1 - Modèle à électrons indépendants

2 - Photoémission de surface et de volume

3 - Le modèle à trois étapes : conditions de validité

4 - Information obtenue : structure de bandes ou densité d'états

5 - Obtention de la structure de bandes expérimentale

B - Résultats obtenus sur des monocristaux de cuivre

1 - Conditions expérimentales
2 - Etats de volume - Etats de surface
3 - Structure de bandes expérimentale
4 - Règles de sélection en photoémission à la normale
5 - Conclusion

CHAPITRE III - ETUDE D'UN MÉTAL À BANDE d INCOMPLÈTE : LE NICKEL

I - Conditions expérimentales

II - Structure de bandes

1 - Dispersion des bandes
2 - Effets de polarisation
3 - Comparaison structure de bandes expérimentale, structure de bandes calculée

III - Satellite et résonance

IV - Largeurs de raies

V - Dédoublement d'échange

VI - Conclusion

CHAPITRE IV - PHOTOÉMISSION RÉSONNANTE OBSERVÉE SUR UNE VAPEUR MÉTALLIQUE : LE CUIVRE

I - Dispositif expérimental

II - Résultats

III - Interprétation des résultats

IV - Comparaison solide-vapeur

V - Conclusion

CHAPITRE V - ETUDE DE LA RÉSONANCE DANS DIFFÉRENTS SYSTÈMES À BANDE d PARTIELLEMENT REMPLIE

I - Nickel hydrogéné

1 - Conditions expérimentales
2 - Structure de bandes
3 - Satellite et résonance

II - Autres métaux de transition

1 - Conditions expérimentales
2 - Résultats expérimentaux
3 - Position des satellites
4 - Résonance
5 - Comparaison avec les résultats obtenus par spectroscopie Auger
6 - Différence entre le nickel et les autres métaux
7 - Le palladium

CONCLUSION

REFERENCES

INTRODUCTION

On sait depuis longtemps que les métaux de transition présentent des tendances communes, caractéristiques du remplissage progressif des couches électroniques d (3d, 4d ou 5d) la population des états s (4s, 5s, 6s) demeurant en général constante. Ces caractéristiques subsistent lorsqu'on passe de l'atome au solide, les électrons d étant assez localisés autour des noyaux.

Deux approches, pour la description de ces électrons d, sont alors possibles : partir d'états atomiques localisés ou d'orbitales moléculaires étendues. Pour de nombreuses raisons développées en détail par différents auteurs, c'est le modèle itinérant qui est actuellement utilisé. Il n'est toutefois pas possible de rendre compte de certaines propriétés de ces métaux (magnétisme, énergie de cohésion) sans tenir compte des corrélations intraatomiques de Coulomb et d'échange, dont l'importance est liée à la forte concentration des électrons d autour des atomes. La façon la plus simple de prendre en compte ces corrélations est d'utiliser le modèle de Hubbard : on considère que deux électrons d ont une énergie moyenne d'interaction égale à U lorsqu'ils sont situés sur le même atome, et nulle sinon. La question est ensuite de savoir quelle valeur prend ce paramètre U dans les différents métaux. Des calculs de U à partir de fonctions d'onde d atomiques conduisent à une valeur voisine de 15 eV ; par contre, les mesures expérimentales (énergie de cohésion, magnétisme) bien que ne permettant pas une détermination précise de U, conduisent plutôt à une valeur de l'ordre de 2 ou 3 eV. Cet écart provient en fait des effets d'écran.

Le caractère plus ou moins localisé des électrons d peut ensuite être évalué en comparant U à la largeur W de la bande d. Une valeur de U grande conduit à une forte localisation

des électrons d. Dans les métaux de transition, U et W sont du même ordre de grandeur, ce qui rend la description des électrons d assez délicate. La photoémission angulaire est un mode d'étude des propriétés électroniques des solides qui doit nous permettre de connaître certaines caractéristiques importantes des métaux de transition : largeur de la bande d, valeur du dédoublement d'échange, et peut être une évaluation du paramètre de Hubbard.

C'est une technique expérimentale qui s'est beaucoup développée ces dernières années grâce à l'utilisation du rayonnement synchrotron. Les résolutions angulaire et énergétique qui ont pu être obtenues grâce à la forte intensité de cette source de lumière, la polarisation du rayonnement, la possibilité de faire varier continûment la longueur d'onde ont en effet permis de définir avec une bonne précision les paramètres définissant les états électroniques mis en jeu dans le processus de photoémission. Des modèles plus ou moins simples ont pu être développés pour en déduire les propriétés électroniques des solides étudiés.

Après une description rapide des conditions expérimentales dans lesquelles se sont faites nos prises de données (Chapitre I), nous montrons comment l'étude d'un métal bien connu, le cuivre, nous a permis de tester un modèle simple et direct d'interprétation des spectres de photoémission, le modèle à trois étapes (Chapitre II). Les résultats obtenus sur le cuivre sont les plus simples à interpréter : la bande d étant totalement remplie on s'affranchit à priori des complications dues aux corrélations entre électrons d lorsqu'on regarde les pics d'émission des électrons primaires.

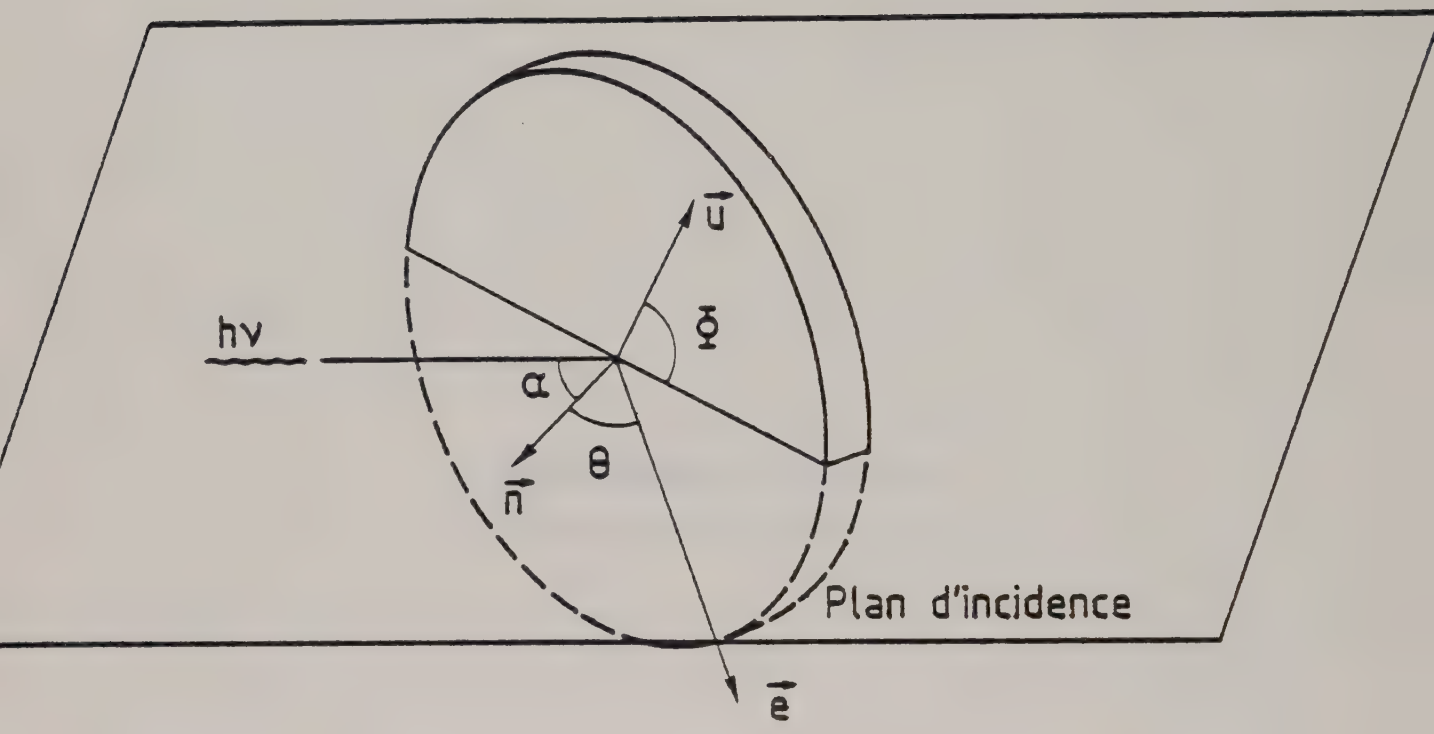
Nous avons ensuite montré comment les spectres de photoémission étaient modifiés lorsqu'on s'intéresse à un métal voisin, mais à bande d incomplète, le nickel. Nous avons comparé nos résultats expérimentaux à des calculs de structure de

bandes prenant en compte les corrélations électroniques à l'aide du modèle de Hubbard. Nous en avons déduit que l'ensemble des effets observés s'interprète bien dans ce cadre en utilisant une valeur de U raisonnable (Chapitre III).

Nous présentons au Chapitre IV les résultats de photo-émission angulaire sur une vapeur de cuivre ; l'obtention d'une résonance au seuil d'excitation des électrons 3p, analogue à celle qui avait été observée dans le nickel métallique justifie l'utilisation d'une image atomique pour décrire ce phénomène lié au caractère localisé des électrons 3d. Dans le Chapitre V nous revenons à l'étude des métaux de transition et montrons qu'il y a une grande analogie entre les résultats obtenus sur les systèmes à bande d incomplète.

Nous étudions l'influence du remplissage de la bande d en comparant le chrome, le fer, le cobalt, le nickel, le nickel hydrogéné et le cuivre ; nous présentons enfin les spectres d'électrons photoémis par le palladium de façon à évaluer les analogies et les différences entre les métaux de la série 3d et ceux de la série 4d.

I - DISPOSITIF EXPERIMENTAL



$\vec{n}$ Normale à la face cristalline étudiée

$\vec{u}$ Axe de haute symétrie du cristal

$\vec{e}$ Direction d'analyse des électrons photoémis

Figure I.1 - Principe de la photoémission angulaire.

L'ensemble des résultats présentés dans cette thèse a été obtenu en photoémission angulaire à LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) sur l'anneau ACO (Anneau de Collisions d'Orsay). Le principe de l'expérience est simple : Pour obtenir une information sur la structure électronique d'un cristal, on bombarde celui-ci avec des photons, et on analyse les électrons émis (figure 1). Plus on connaîtra de paramètres sur les photons et les électrons impliqués dans le processus, plus l'information obtenue sera précise. Le rayonnement synchrotron et le monochromateur pour les photons, l'analyseur pour les photoélectrons, permettent de connaître ces différents paramètres avec une plus ou moins bonne précision.

I - LE RAYONNEMENT SYNCHROTRON

La source de lumière est le rayonnement de freinage des électrons stockés dans l'anneau de collision ACO. L'anneau est un octogone constitué de huit sections droites séparées par des aimants dans lesquels les électrons, infléchis, émettent un rayonnement dont les caractéristiques sont les suivantes / 1 / :

- C'est une "lumière blanche", c'est-à-dire que le spectre émis est continu de $\sim$ 1 eV à 2 keV lorsque les électrons sont à l'énergie généralement utilisée à ACO : 540 MeV (figure 2.a).

- C'est une lumière polarisée : le taux de polarisation dépend de l'énergie des photons et de leur angle d'émission (figure 2.b).

- C'est un rayonnement directionnel : la divergence angulaire du faisceau émis est faible. Elle varie également avec l'énergie des photons : typiquement ψ = 2 mrad à 70 eV (figure 2.b).

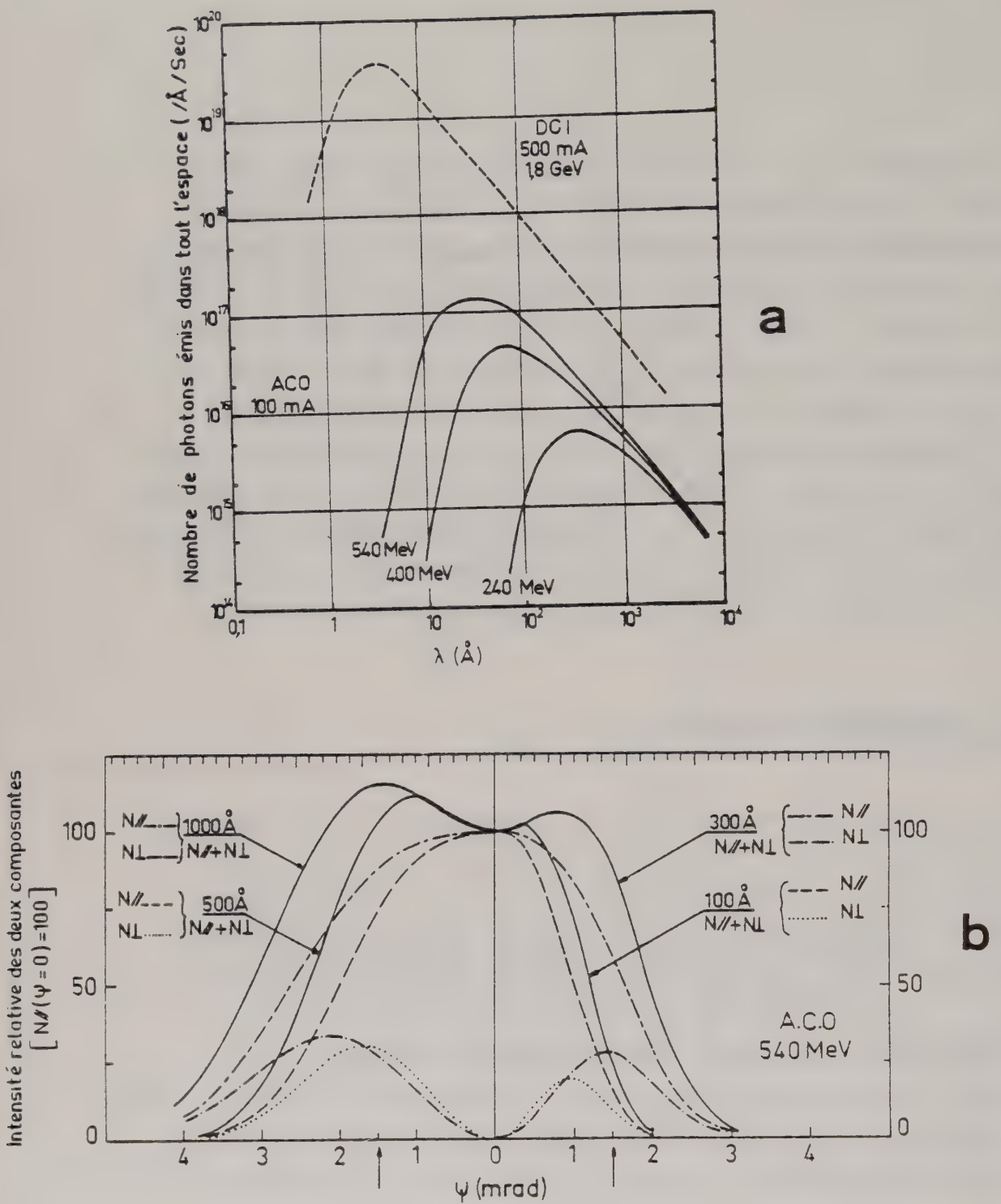


Figure I.2 - d'après F. Wuilleumier (référence / 1 /).

a) Intensité lumineuse émise dans tout l'espace par ACO en fonction de la longueur d'onde λ, pour différentes valeurs de l'énergie des électrons.

b) Polarisation du rayonnement émis en fonction de l'angle d'émission, pour différentes longueurs d'onde.

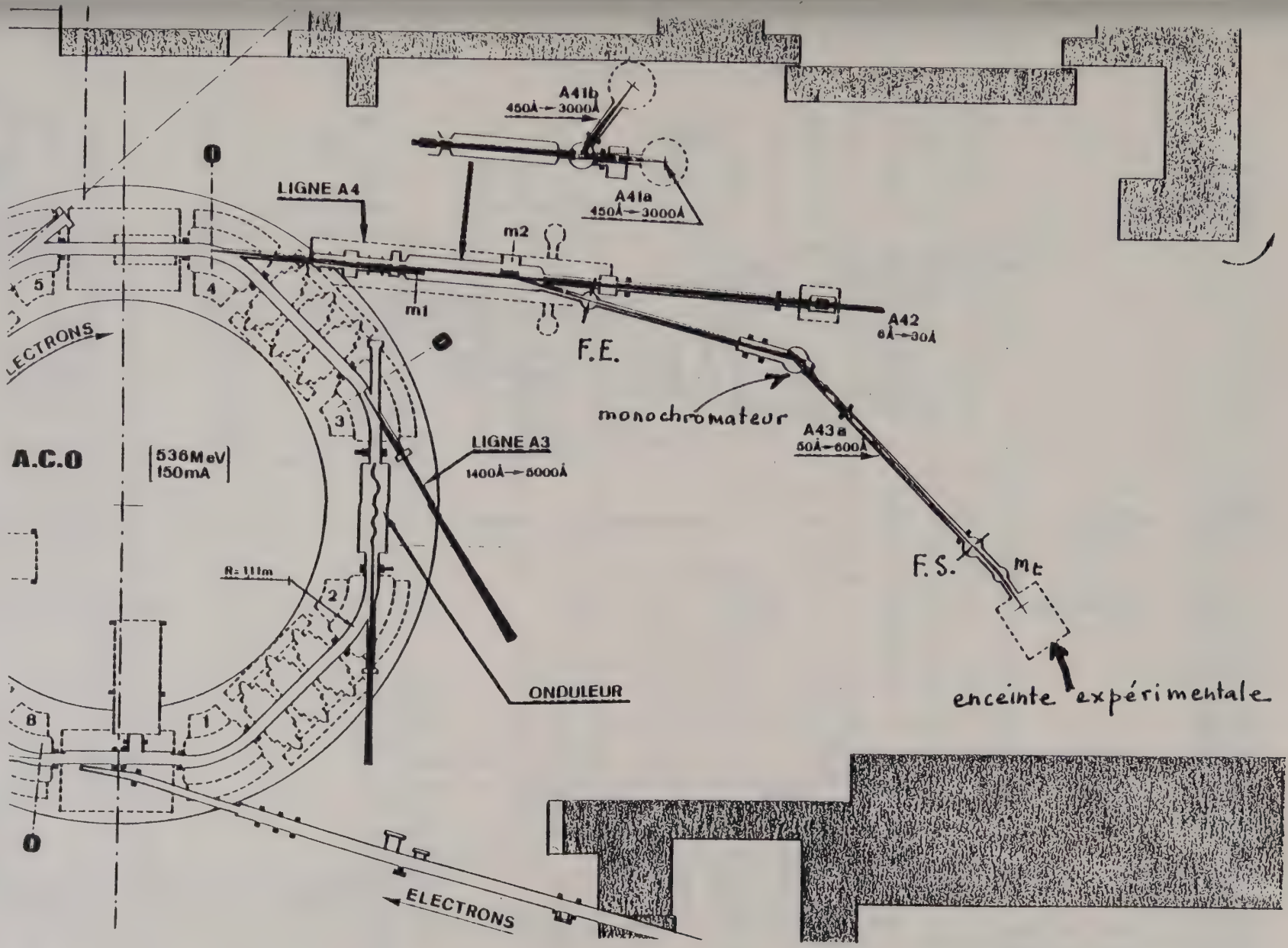


Figure I.3 - Position du monochromateur et de l'enceinte expérimentale dans la salle ACO.

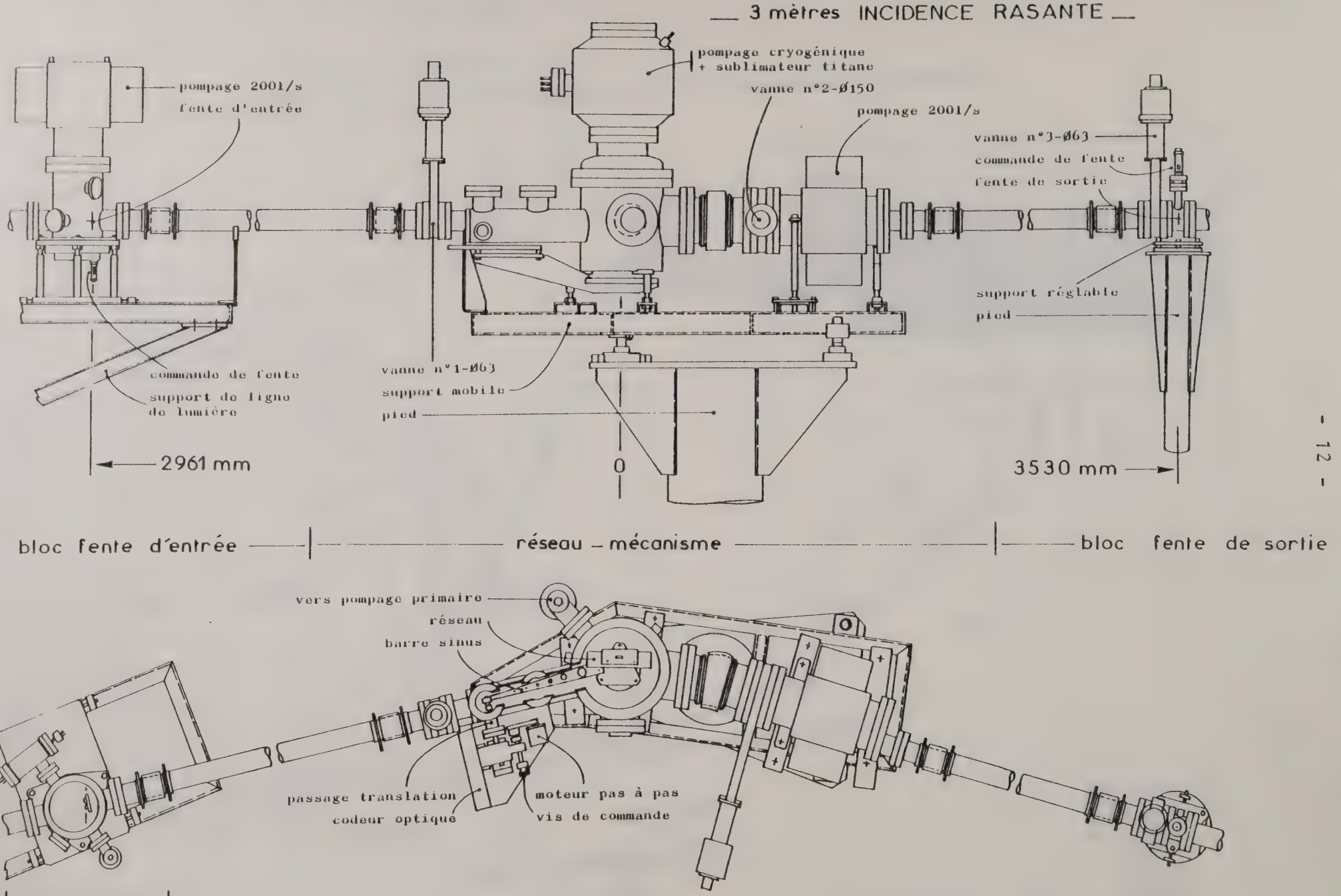


Figure I.4 - d'après P. Thiry (Thèse).

Schéma du monochromateur.

- C'est un rayonnement intense : le flux de photons disponible compte tenu de la divergence expérimentale (5 mrad x 5 mrad) sur la sortie de lumière utilisée est :

$$6 \times 10^{13} \text{ photons/Å.s à } 100 \text{ eV}$$
$$1 \times 10^{13} \text{ photons/Å.s à } 20 \text{ eV}$$

Les photons utilisés dans cette expérience ont une énergie comprise entre 20 et 120 eV. Pour conserver un flux important sur l'échantillon, il est donc nécessaire d'être "en vue directe" de l'anneau. En fonctionnement il n'y a aucune fenêtre entre l'enceinte expérimentale et l'anneau. Pour avoir une bonne durée de vie du faisceau d'électrons (injecté chaque matin) dans l'anneau, on y maintient un bon vide (de l'ordre de 1.10^{-10} Torr). De même dans l'enceinte expérimentale, pour éviter la pollution des surfaces étudiées, il est indispensable d'avoir une faible pression (de l'ordre de 1.10^{-10} Torr également).

Les lignes de lumière et le monochromateur seront donc également sous ultra-vide (1×10^{-9} Torr environ) de façon à éviter les remontées de pression, tant dans l'anneau que dans l'enceinte expérimentale.

Le rayonnement synchrotron, émis dans l'aimant A 4 d'ACO est focalisé sur la fente d'entrée (F.E.) du monochromateur par le miroir torique m_2 (figure 3).

II - LE MONOCHROMATEUR

L'élément dispersif est un réseau holographique sur support torique, utilisé en incidence rasante spécialement conçu pour travailler dans l'ultra-violet proche et lointain. C'est un monochromateur à haut flux et haute résolution mis au point à LURE, conjointement par une équipe de LURE (Claude Depautex, Pierre Thiry, Robert Pinchaux, Yves Pétroff) et une équipe de

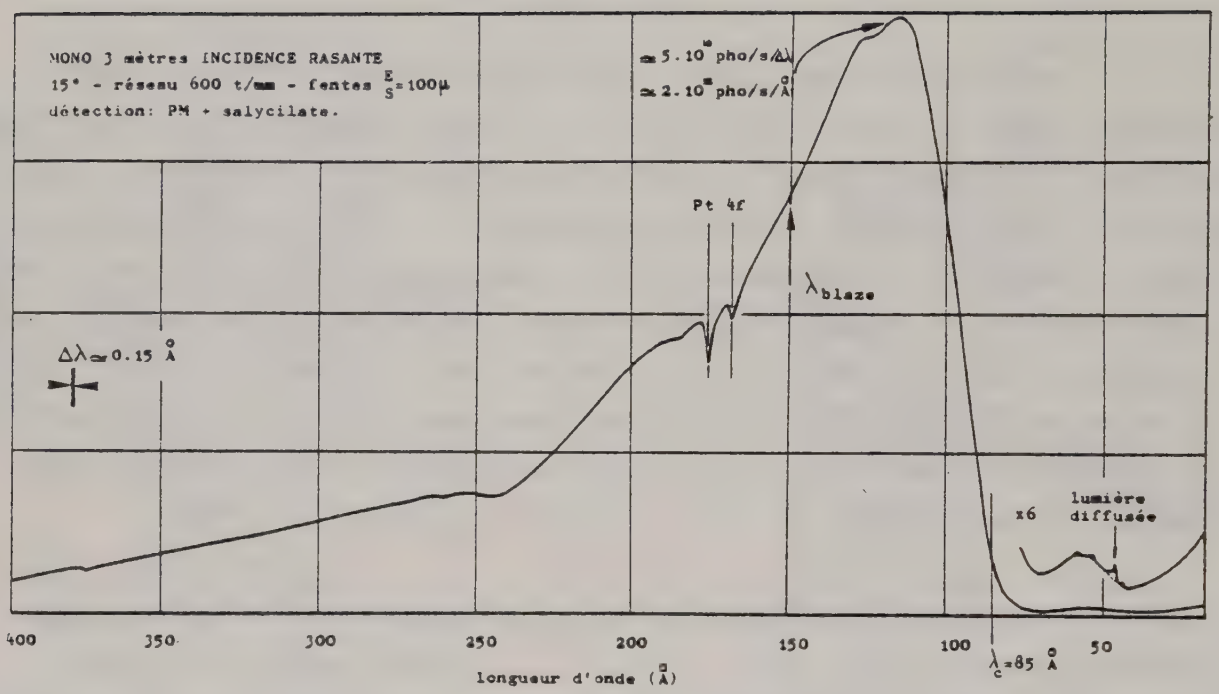


Figure I.5 - Flux de photons disponible à la sortie du monochromateur.

Jobin-Yvon (Didier Lepère, Geneviève Passereau, Jean Flamand) qui a calculé et réalisé le réseau lui-même.

Le plan d'ensemble de l'appareil est représenté ci-dessus (figure 4). Le réseau est maintenu sous ultra-vide (1×10^{-9} Torr) puisqu'il est en vue directe de l'anneau ACO d'une part, et de l'expérience de photoémission angulaire d'autre part. De plus, on évite ainsi une dégradation trop rapide de la surface du réseau sous l'effet du rayonnement (X mous). Les caractéristiques du monochromateur utilisé sont les suivantes :

- support de réseau torique, recouvert de platine
- réseau holographique, 600 traits/mm
- angle d'incidence de la lumière : 75°
- bras d'entrée : 3 m - bras de sortie : 3,50 m
- gamme de travail : 25 eV - 120 eV (500 Å - 100 Å)
- dispersion moyenne : 1,3 Å/mm
- résolution ultime : 0,1 Å
- flux mesuré : 2.10^{12} photons/Å/s à 100 eV
  ou 5.10^{10} photons/s/0,15 Å à 100 eV

  dans les conditions normales de fonctionnement d'ACO, c'est-à-dire 100 mA à 536 MeV.

La valeur du flux de photons disponible à la sortie du monochromateur a été obtenue en mesurant avec un photomultiplicateur le rendement d'une couche de salycilate déposée sur un hublot placé juste derrière la fente de sortie du monochromateur. La courbe obtenue est représentée figure 5. Pour une ouverture des fentes d'entrée et de sortie du monochromateur donnée (ici 100 µ), le maximum d'intensité se situe à 115 Å (110 eV environ). Cependant, pour les expériences de photoémission que nous avons faites, nous avons travaillé avec une bande passante de 150 meV pour toutes les longueurs d'onde. Cette bande passante est obtenue à 110 eV avec des fentes de

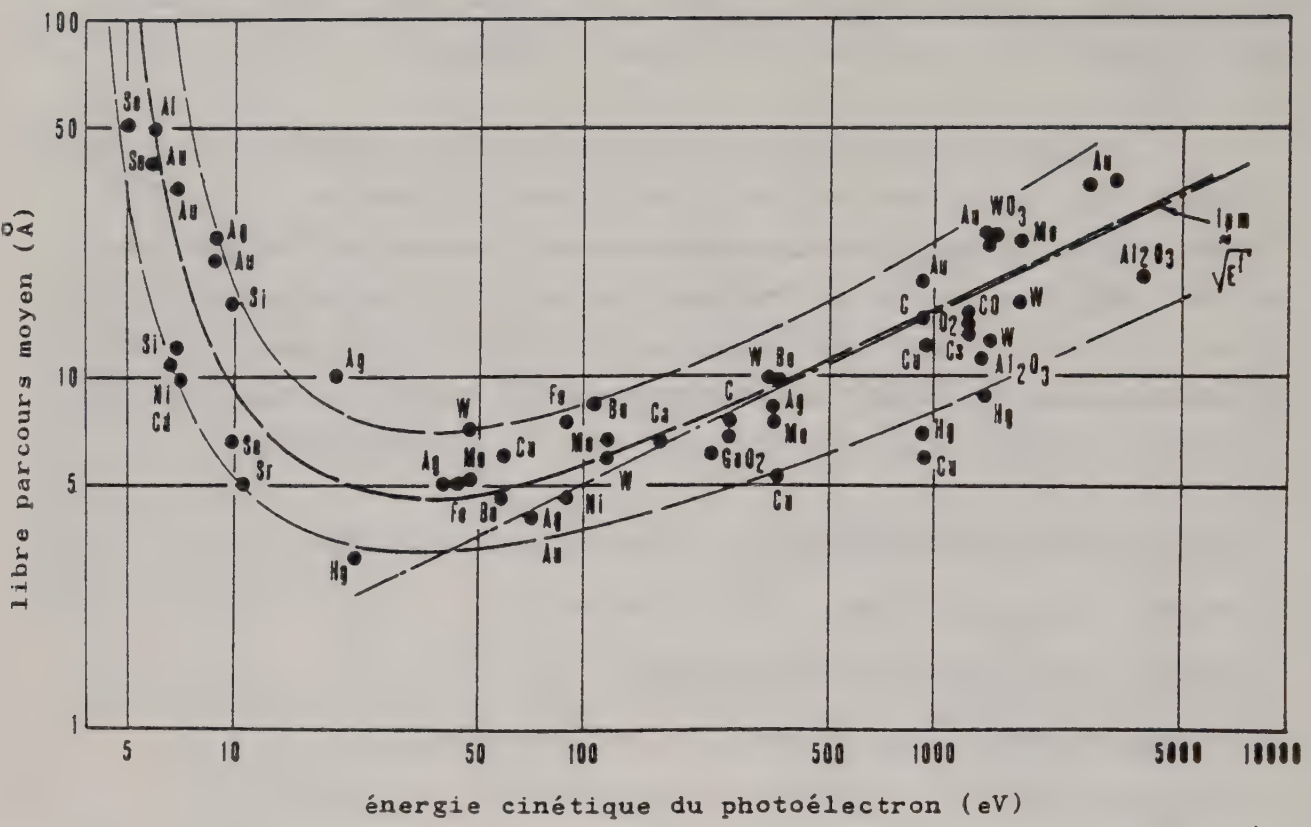


Figure I.6 - d'après C.R. Brundle (référence / 3 /).
Libre parcours moyen des électrons dans un solide en fonction de leur énergie cinétique.

100 μ (entrée et sortie), mais à 50 eV (∿ 250 Å) avec des fentes de 400 μ (entrée et sortie). En ouvrant ainsi les fentes d'entrée et de sortie du monochromateur, on multiplie par un facteur 11 le flux de photons disponible à la sortie du monochromateur / 2 /.

Ainsi, on a trois fois plus d'intensité à la sortie du monochromateur à 50 eV qu'à 100 eV si, dans les deux cas, on veut 150 meV de bande passante.

La gamme optimale de fonctionnement du monochromateur est 30 eV - 80 eV.

A la sortie du monochromateur un miroir torique (noté m_t sur la figure 3) permet de refocaliser la lumière sur l'échantillon placé dans l'enceinte expérimentale.

Ce miroir torique (incidence 85°, bras 500 mm, rapport 1/1) et son système de réglage sont placés dans un pot de refocalisation, pompé par une pompe ionique (le vide est de l'ordre de 1.10^{-9} Torr) et relié à l'enceinte expérimentale par une vanne à fenêtre. Cette vanne permet d'isoler le monochromateur lors des remises à l'air de l'enceinte expérimentale, et la fenêtre, laissant passer la lumière visible, permet de faire les alignements optiques, le monochromateur restant sous vide.

III - L'ENCEINTE EXPÉRIMENTALE

Nous avons étudié principalement les bandes de valence de différents métaux, et pour cela utilisé des photons dont l'énergie est comprise entre 20 et 140 eV.

L'énergie cinétique des photoélectrons analysés est donc également située dans la gamme 20-140 eV qui correspond au libre parcours moyen minimum des électrons dans le solide (figure 6). D'après C.R. Brundle / 3 / le libre parcours moyen

de ces électrons est de l'ordre de 5 à 10 Å, donc les électrons analysés proviennent des premières couches atomiques de surface. Il est donc indispensable de travailler sur des échantillons "propres", c'est-à-dire non recouverts d'adsorbats.

Pour cela il sera nécessaire de nettoyer correctement les échantillons, puis de maintenir un bon vide dans l'enceinte expérimentale pour ralentir au maximum la pollution des surfaces. Les gaz résiduels sont en général l'hydrogène et le monoxyde de carbone dont le coefficient de collage varie selon les métaux : par exemple à pression égale, le nickel se pollue beaucoup plus vite que le cuivre. Dans tous les cas, on a intérêt à avoir la meilleure pression possible.

1 - Le vide

Nous avons travaillé en général avec une pression de base dans l'enceinte expérimentale de 2.10^{-10} Torr. Pour cela nous avons utilisé plusieurs systèmes de pompage. En fonctionnement normal, le vide est maintenu dans l'enceinte par :

- une pompe ionique (400 l/s, Riber),
- une pompe cryogénique (200 l/s, Air Liquide) remplie d'hélium liquide, qui permet un bon pompage des gaz rares, en particulier l'argon après les bombardements ioniques,
- un sublimateur de titane sur paroi froide (Riber) qui permet d'augmenter la vitesse de pompage, après des flash de l'échantillon par exemple.

De plus, nous disposons d'une pompe turbomoléculaire (T.P.U. 110 Pfeiffer) qui permet :

- de prévider l'enceinte après les remises à l'air,
- de pomper l'ensemble (enceinte + pompe ionique + pompe cryogénique) lors des étuvages à 250°C qui sont nécessaires après chaque ouverture pour éliminer la vapeur d'eau et accélérer la descente en pression,

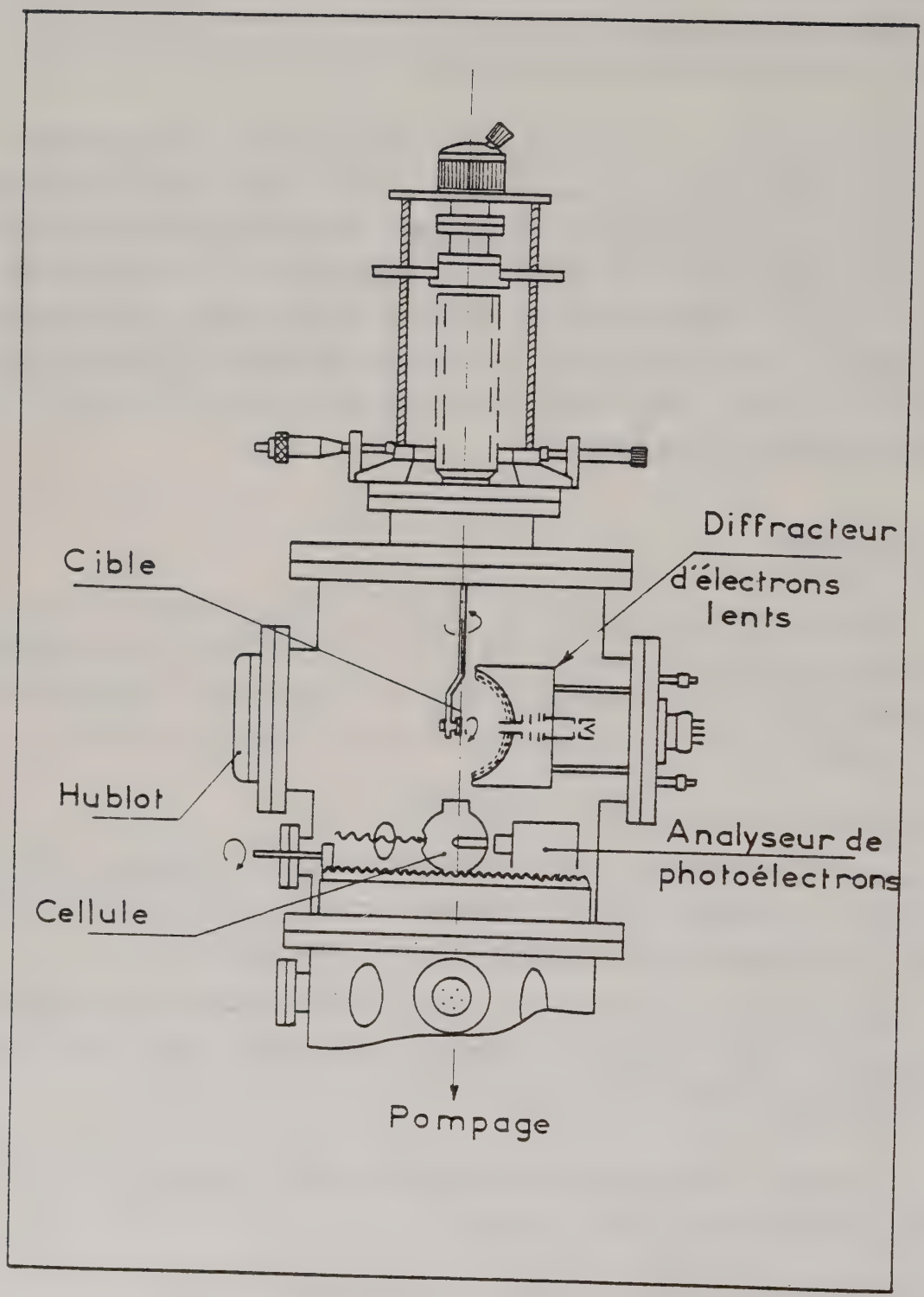


Figure I.7 - Schéma général de l'enceinte de photoémission.

- de pomper la rampe à gaz qui permet, par l'intermédiaire d'une vanne microfuite (Granville Phillips) d'introduire différents gaz dans l'enceinte expérimentale.

Il est possible d'analyser la composition des gaz présents dans l'enceinte expérimentale grâce à un analyseur de gaz quadrupolaire (Riber QS 100). Après étuvage, et lorsque le vide limite de 2.10^{-10} Torr est atteint en pompant avec les pompes ionique et cryogénique, les gaz résiduels sont principalement l'hydrogène et le monoxyde de carbone.

L'enceinte expérimentale elle-même comporte deux niveaux (figure 7) : un niveau haut où se font le nettoyage et la caractérisation des surfaces, un niveau bas, dans le plan d'émission de la lumière synchrotron, où se fait la photoémission.

2 - Préparation et caractérisation des échantillons

La préparation initiale des échantillons est faite au Service de Physique des Atomes et des Surfaces de Saclay par Messieurs Ribalet et Rousseau. Un barreau monocristallin de haute pureté (4N : 99,99 %) est tout d'abord orienté grâce à un diagramme de Laüe. Le barreau est ensuite découpé, selon les faces cristallographiques désirées, par électroérosion en tranches d'épaisseur voisine de 1 mm, puis en disques de diamètre 8 mm. Les échantillons sont ensuite polis au papier abrasif fin, puis à la pâte diamantée.

L'orientation et la qualité du poli sont alors vérifiées par un deuxième diagramme de Laüe. On considère qu'à ce stade l'orientation de la face cristallographique est précisée à 1 degré près. Juste avant sa mise sous vide, l'échantillon est soumis à un polissage électrolytique dans une solution dépendant du métal considéré. L'échantillon est alors monté sur le porte-échantillon par l'intermédiaire de trois pattes de tantale soudées par point sur l'échantillon d'une part, sur la plaque

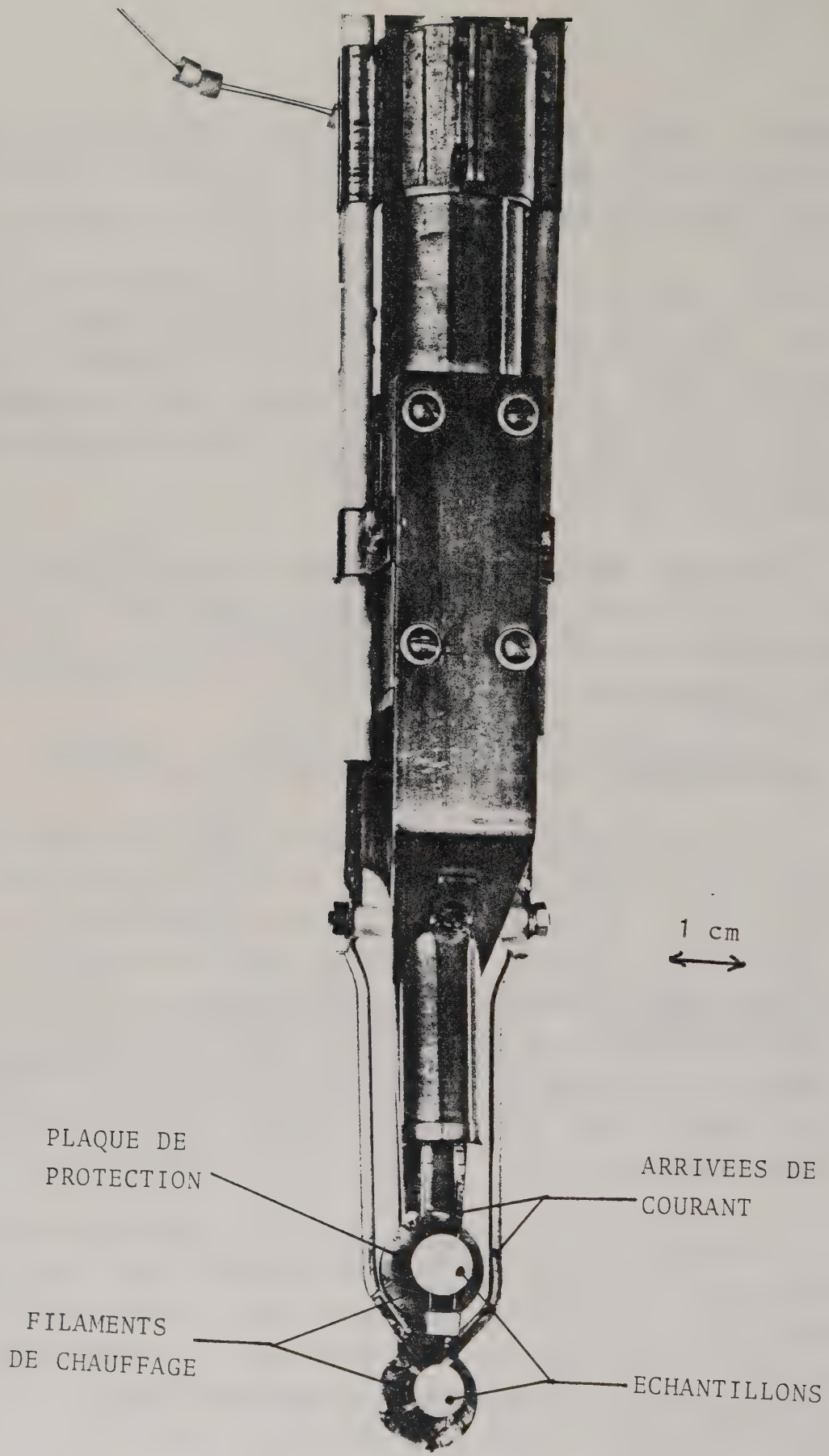


Figure I.8 - Partie inférieure du porte-échantillons.

arrière du porte-échantillon d'autre part (figure 8). Un filament de tungstène servant au chauffage de l'échantillon par bombardement électronique est placé entre l'échantillon et la plaque arrière.

Le porte-échantillon est alors monté sur l'enceinte expérimentale. Après étuvage de l'ensemble (250°C pendant 24 heures) et obtention d'un bon vide (2.10^{-10} Torr), l'échantillon est nettoyé in situ, au niveau supérieur de l'enceinte.

A ce stade, les principaux éléments qui contaminent la surface sont le carbone, l'oxygène, le soufre ou l'azote. On élimine le soufre par bombardement ionique à l'argon. Pour cela on dispose d'un canon à ions. Les conditions habituelles d'un bombardement ionique sont :

- Pression : 5.10^{-5} Torr d'argon
- Energie des ions : 500 eV à 1 keV
- Courant échantillon : 5 µA
- Durée : 1 heure à 24 heures

Le carbone peut être éliminé par oxydation (chauffage de l'échantillon sous faible pression d'oxygène) ou bombardement ionique à chaud.

L'oxygène est souvent éliminé simplement par flash de l'échantillon, l'azote par bombardement ionique.

Pour tester la qualité de la surface lors de ces différents traitements, nous disposons d'un système D.E.L.-Auger Riber (Diffraction d'Electrons Lents, Spectroscopie Auger).

L'optique utilisée pour l'analyse Auger est l'optique à quatre grilles du D.E.L. Les électrons sont collectés sur l'écran sphérique, placé derrière les grilles, qui permet également l'observation des diagrammes de D.E.L. On dispose de deux canons à électrons : l'un axial, qui sert surtout en D.E.L., d'autre, rasant, qui est utilisé en spectroscopie Auger.

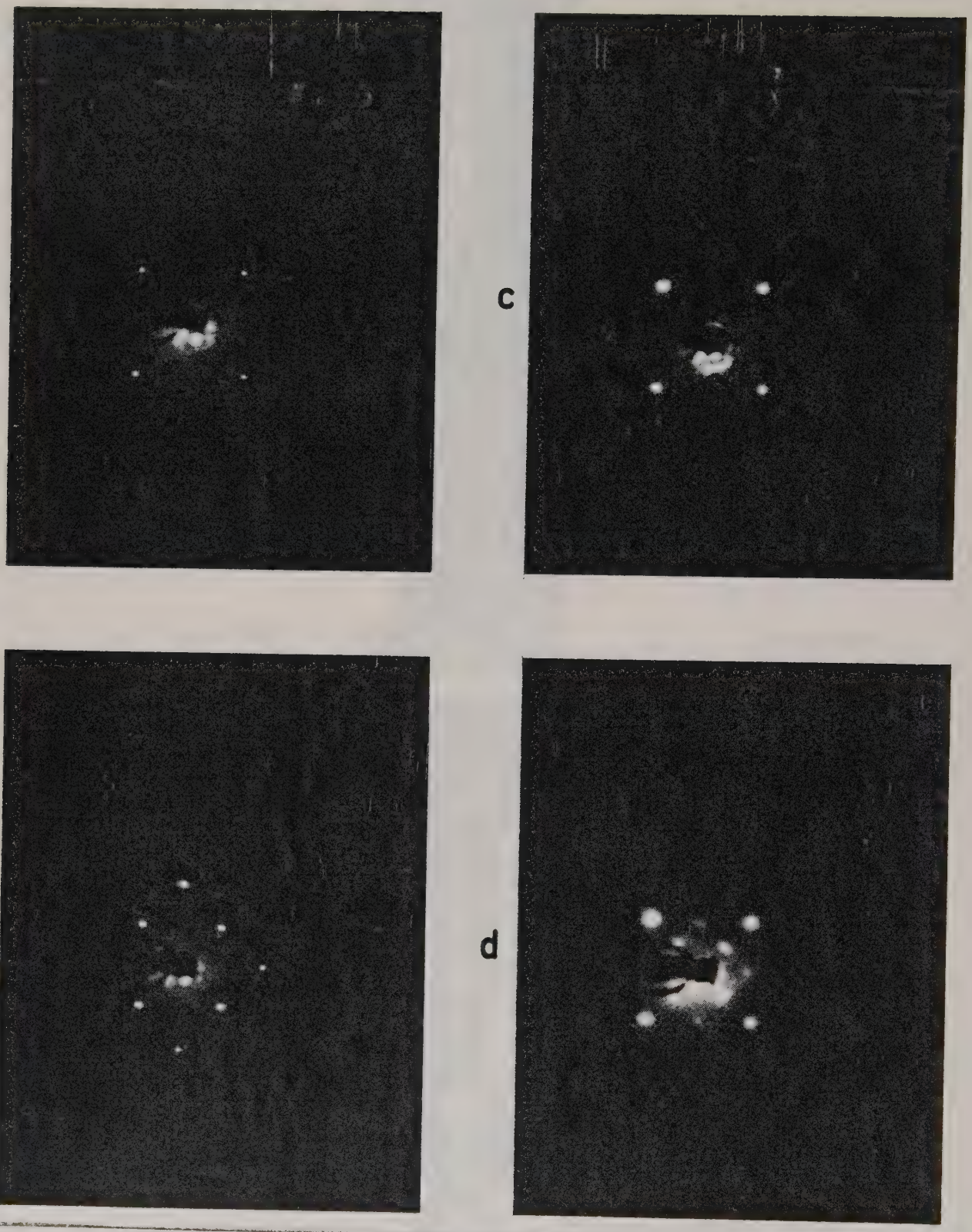


Figure I.9 - Diagrammes de D.E.L. observés sur une face (1,0,0) de nickel pour différentes énergies primaires des électrons (E_p).

a) Echantillon bien cristallisé, E_p = 70 eV
b) Echantillon bien cristallisé, E_p = 115 eV
c) Echantillon mal cristallisé, E_p = 70 eV
d) Echantillon recouvert d'une p (2x2) d'oxygène, E_p = 70 eV.

L'image obtenue en diffraction d'électrons lents nous permet d'évaluer la qualité cristalline de la surface (et par la suite, d'orienter l'échantillon, c'est-à-dire de placer un axe de haute symétrie du cristal dans le plan d'incidence de la lumière synchrotron) ; la spectroscopie Auger nous permet de connaître la composition chimique de la couche de surface. Différents diagrammes D.E.L., obtenus sur une face (100) de nickel, sont reproduits ci-contre (figure 9).

Après bombardement d'ions d'argon, la surface est généralement propre, mais mal cristallisée. On obtient une recristallisation correcte en chauffant l'échantillon à la température $T = \frac{2}{3} T_f$ (T_f température de fusion du métal) pendant quelques minutes.

L'effet secondaire de ce chauffage est souvent de faire migrer vers la surface des impuretés contenues dans le volume. Pour obtenir une surface correcte, il y a alors deux possibilités : soit trouver une température de recuit suffisamment élevée pour recristalliser la surface mais suffisamment basse pour éviter la migration des impuretés ; soit faire un grand nombre de cycles, bombardement ionique-recuit pour appauvrir suffisamment l'échantillon en impuretés (ou tout au moins les couches proches de la surface).

Sur la figure 10 nous avons représenté plusieurs spectres Auger obtenus lors du nettoyage d'un échantillon de chrome (face 110). On peut remarquer qu'après un bombardement ionique suivi d'un recuit à 300°C, l'impureté dominante est le soufre (figure 10.b). Après plusieurs cycles bombardement ionique-recuit la proportion de soufre en surface a nettement diminué (figure 10.c). Il reste toutefois sur la surface : du soufre (pic à 150), de l'azote (pic à 380), de l'oxygène (pic à 510). La meilleure surface (propreté et bonne cristallinité de surface) a été obtenue en chauffant l'échantillon à 600°C tout au long du bombardement ionique. La seule impureté résiduelle est

Figure I.10 - Spectres Auger mesurés sur du chrome.

a) Après premier bombardement d'argon.

b) Après premier recuit à 900°C.

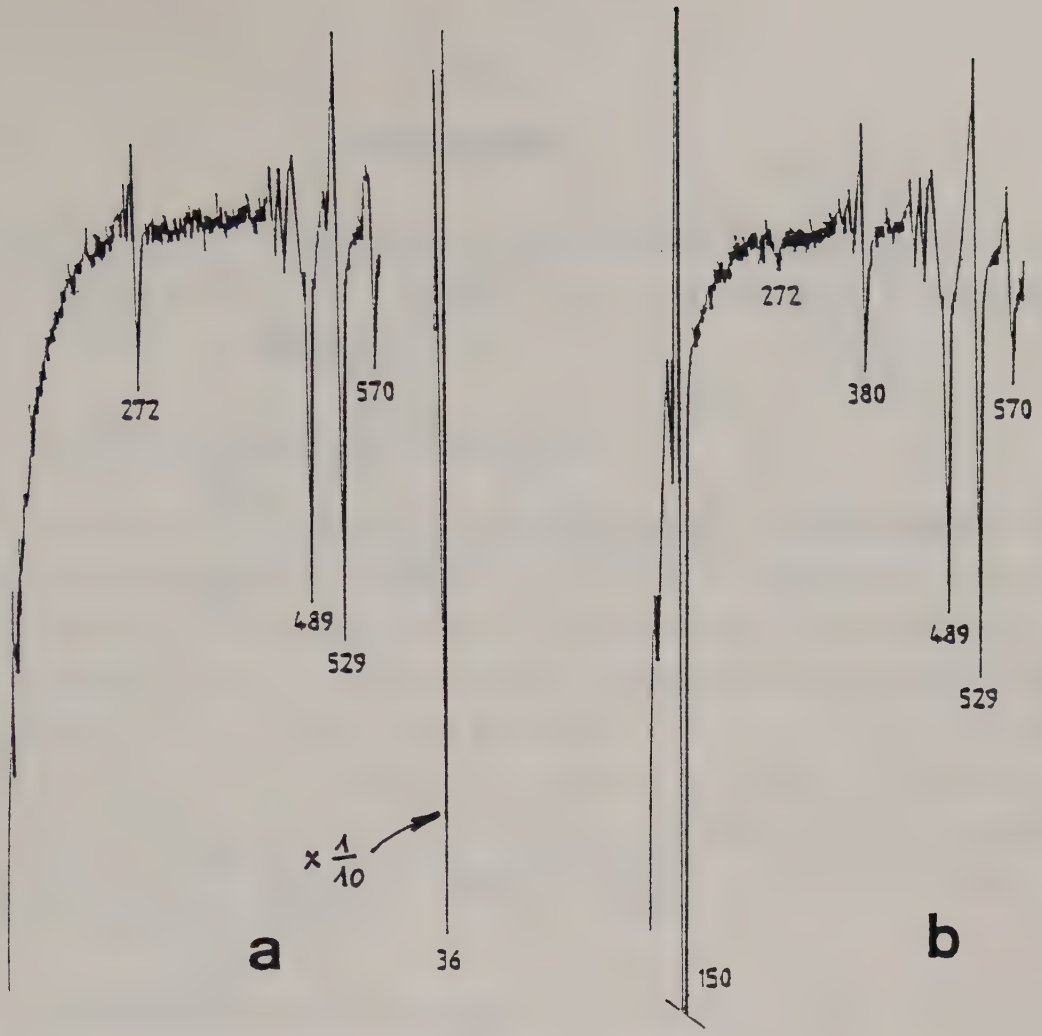
c) Après plusieurs cycles bombardement ionique-recuit.

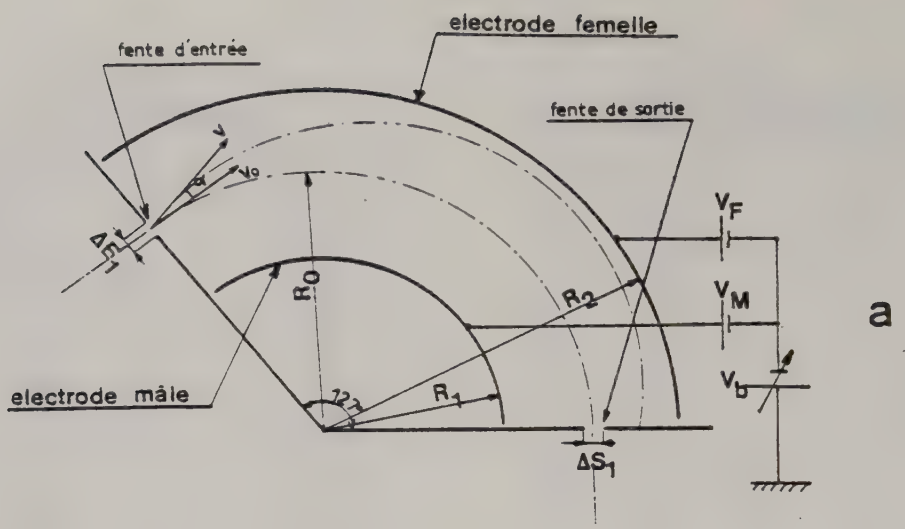
d) Après bombardement ionique à 600°C pendant 12 heures.

Pics principaux des éléments observés :

36 eV → chrome
150 eV → soufre
272 eV → carbone
380 eV → azote
510 eV → oxygène

Pics secondaires du chrome : 489 eV, 529 eV et 570 eV.


272
570
489
529
× 1/10
a
36
272
380
570
489
529
150
b
272
380
510
570
150
489
529
c
272
570
489
529
d



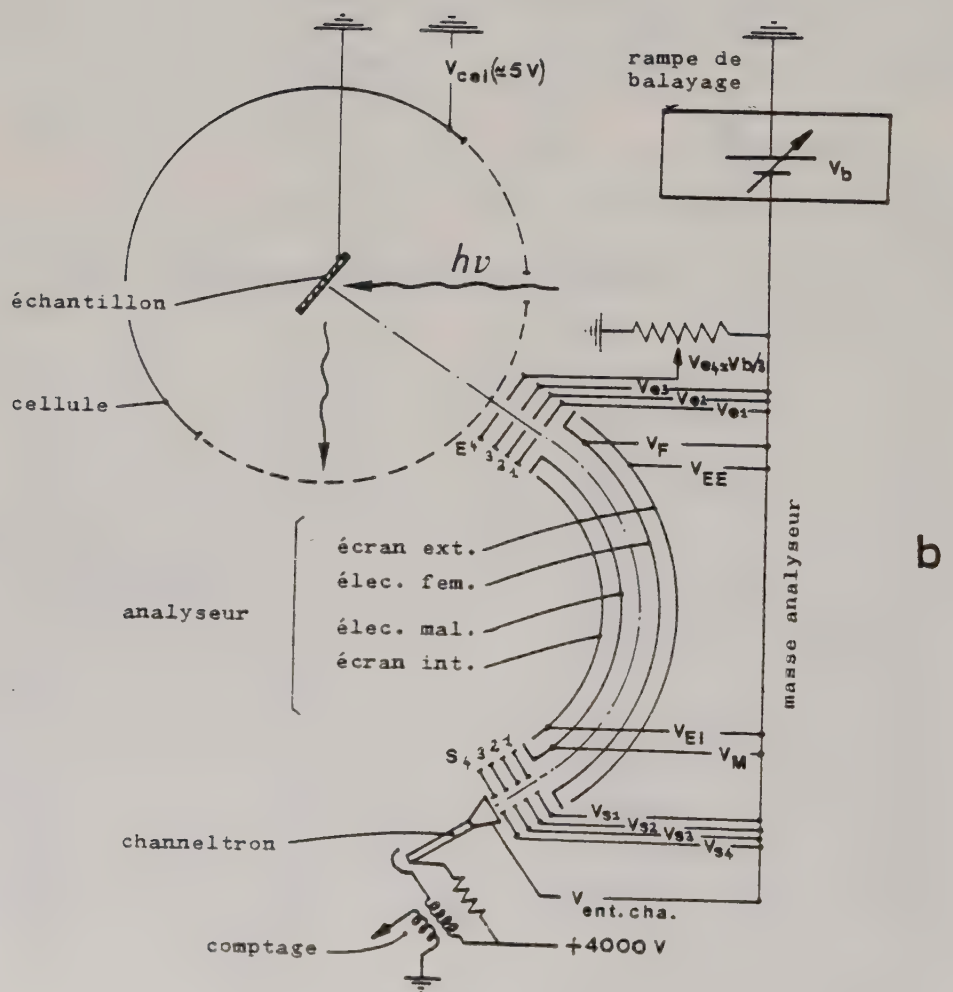


Figure I.11 - a) Schéma de principe de fonctionnement de l'analyseur cylindrique à 127°.

b) Schéma de fonctionnement de l'analyseur complet.

le carbone : ici, moins de 5 % d'une monocouche. Lorsque l'échantillon est propre, on le descend au niveau bas de l'expérience pour l'étudier en photoémission.

3 - L'analyseur de photoélectrons

C'est un analyseur électrostatique cylindrique à 127° (L'étude du mouvement des électrons dans l'analyseur cylindrique montre que les trajectoires des électrons qui franchissent la fente d'entrée avec la même énergie cinétique convergent dans un plan situé à 127° de la face d'entrée / 4 /). Il a été conçu et mis au point par Yves Ballu. Les pièces ont été réalisées par l'Optique Scientifique. Il est monté sur une couronne dentée mobile qui permet son déplacement dans le plan horizontal, plan d'incidence de la lumière.

Un schéma de principe de cet analyseur ainsi que ses caractéristiques géométriques sont donnés figure 11.a. Seuls les électrons ayant la vitesse v_o à l'entrée de l'analyseur franchiront la fente de sortie. Nous avons utilisé cet analyseur en mode "énergie constante", c'est-à-dire en fixant la différence de potentiel entre les électrodes mâle et femelle ($\Delta V = V_M - V_F$). Une tension de balayage V_b, appliquée sur les électrodes déflectrices, permettra de faire varier l'énergie des électrons analysés. De cette façon, la résolution énergétique de l'analyseur est constante quelle que soit l'énergie cinétique des électrons analysés, par contre sa transmission varie au cours du balayage.

L'analyseur complet est constitué (figure 11.b) :

- de ces deux électrodes d'analyse (mâle et femelle),
- de deux électrodes de blindage (écran intérieur et écran extérieur),
- d'une optique d'entrée : quatre lentilles (E_4, E_3, E_2, E_1) qui sert à focaliser les électrons sur la face d'entrée de l'analyseur,

- d'une optique de sortie (S_1, S_2, S_3, S_4) symétrique de l'optique d'entrée qui achemine les électrons sortant de l'analyseur vers le channeltron.

Toutes ces électrodes (12) sont électriquement indépendantes les unes des autres et individuellement reliées à l'extérieur de l'enceinte expérimentale à des alimentations dont le point masse est commun (masse analyseur flottante). L'analyse des photoélectrons se fait en balayant cette masse analyseur (V_b), l'échantillon et la cellule qui l'entoure étant maintenus à un potentiel fixe.

Les paramètres importants à connaître sont la résolution énergétique et la résolution angulaire de l'analyseur. Il est connu (Y. Ballu / 4 /) que la résolution énergétique de l'analyseur cylindrique ne dépend, pour une géométrie donnée, que de l'énergie d'analyse des électrons, donc de la différence de potentiel entre les électrodes mâle et femelle.

L'énergie d'analyse des électrons est :

$$E = \frac{\Delta V}{2 \, \text{Log} \, \frac{R_2}{R_1}} \qquad (1)$$

pour l'analyseur utilisé : $R_2 = 35$ mm ; $R_1 = 25$ mm

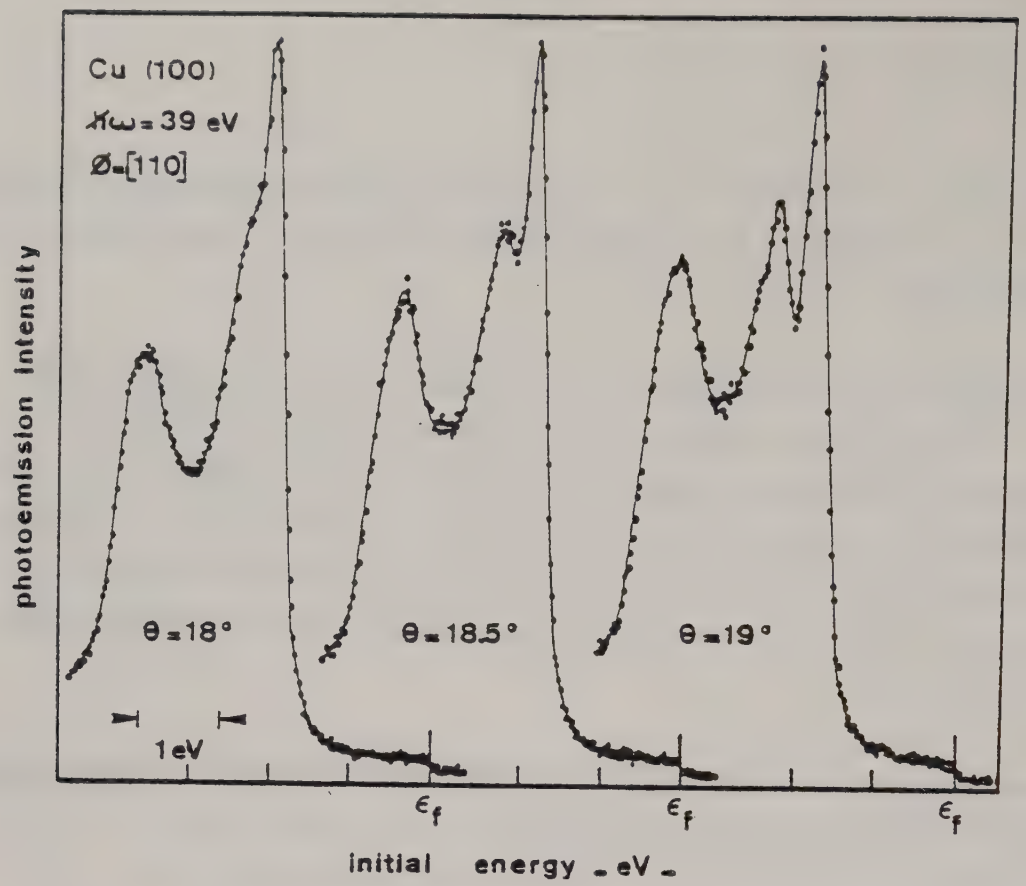
$$E \simeq 1{,}5 \, \Delta V \qquad (2)$$

La résolution énergétique est proportionnelle à l'énergie d'analyse et donnée par la relation :

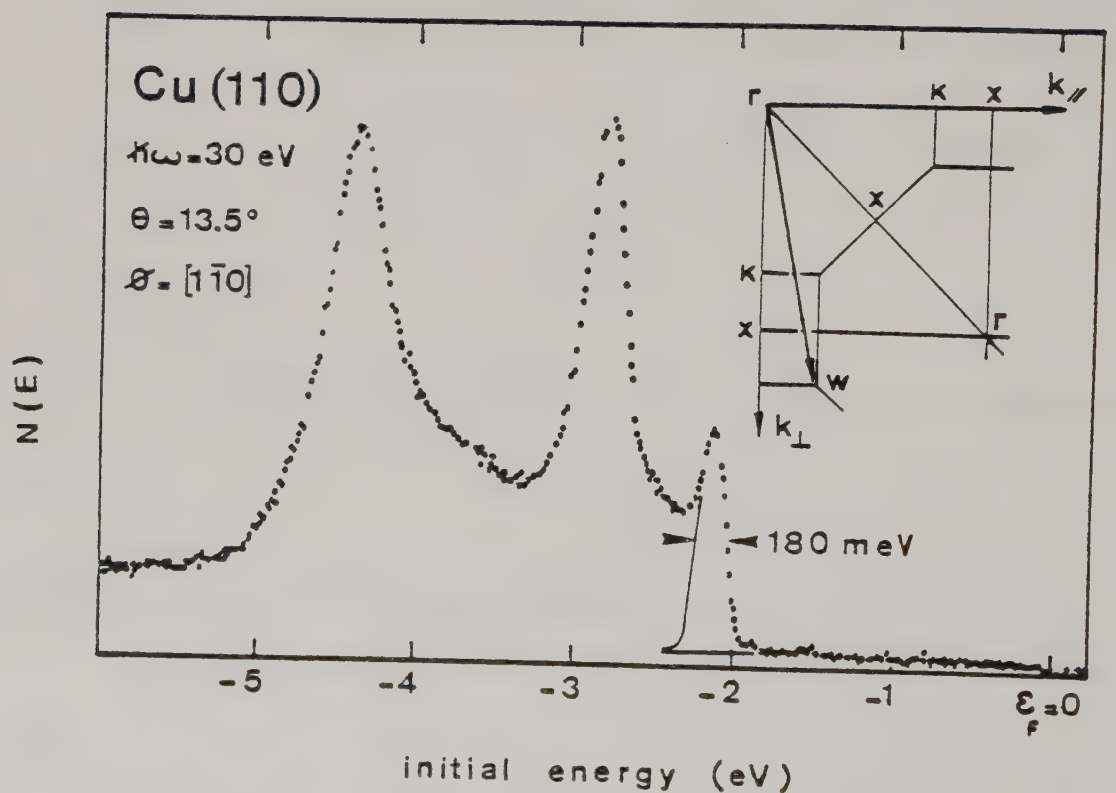
$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta S}{R_o} + \frac{2 \, \alpha^2}{3} + \frac{1}{2} \beta^2 \qquad (3)$$

où

$\Delta S = \Delta E_1 = \Delta S_1$ est l'ouverture des fentes d'entrée et de sortie de l'analyseur



a



b

Figure I.12 - Spectres de photoémission du cuivre illustrant.

a) La résolution angulaire de l'analyseur.

b) La résolution énergétique du dispositif.

R_o est le rayon moyen ($R_o = \frac{R_1 + R_2}{2}$)

2α et 2β sont les divergences angulaires respectivement dans le plan de déflexion (horizontal) et perpendiculaire au plan de déflexion (vertical).

On voit donc que la résolution énergétique et la résolution angulaire de l'analyseur sont liées.

Du fait du rôle focalisateur de l'optique d'entrée, il est difficile d'évaluer les divergences angulaires de l'analyseur. Cependant, nous avons pu mesurer la résolution angulaire dans le plan de déflexion. En se plaçant dans des conditions expérimentales optimales (face (100) de cuivre bien reconstruite, pics étroits et à forte dispersion en fonction de l'angle θ d'analyse), on observe une modification sensible du spectre expérimental pour un déplacement de l'analyseur de 0,5° (figure 12.a). L'optique d'entrée étant une optique à fente (0,8 mm x 4 mm) on supposera la divergence dans le plan perpendiculaire au plan de déflexion environ 5 fois moins bonne, soit 2,5°.

On a donc :

$$\alpha = 0,5° = 9 \text{ mrad}$$

$$\beta = 2,5° = 45 \text{ mrad}$$

Sachant d'autre part que :

$$\Delta S = 0,8 \text{ mm}$$

$$R_o = 30 \text{ mm}$$

on voit que dans (3), les deux derniers termes sont négligeables donc :

$$\frac{\Delta E}{E} \cong \frac{\Delta S}{R_o} \cong \frac{1}{30}$$

comme

$$E = 1,5\ \Delta V \quad \cdot \qquad \boxed{\Delta E = \frac{1}{20}\ \Delta V}$$

Nous avons travaillé avec deux réglages analyseur : l'un à bonne résolution $\Delta V = 3$ Volts, l'autre à moins bonne résolution ($\Delta V = 6$ Volts), ce qui permettait une meilleure transmission. Les résolutions obtenues en mesurant la largeur du niveau de Fermi d'un métal et en tenant compte de la résolution du monochromateur, sont conformes à l'évaluation faite ci-dessus : 150 meV pour $\Delta V = 3$ V ; 300 meV pour $\Delta V = 6$ Volts.

Par exemple, avec une résolution de 150 meV sur l'analyseur et 100 meV sur le monochromateur, on obtient une résolution globale du système :

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E^2_{mono} + \Delta E^2_{anal.}}$$

en considérant que les pics de réponse instrumentale sont gaussiens. Donc :

$$\Delta E = \sqrt{150^2 + 100^2} = 180 \text{ meV.}$$

Cette largeur de pic ultime a été observée sur le cuivre pour une structure correspondant à un état situé en haut de bande de valence, donc dont le temps de vie du trou créé est très long (figure 12.b).

REMARQUE :

La recherche d'une bonne résolution angulaire (0,5° dans le plan de déflexion) n'est pas seulement motivée par la recherche d'une bonne résolution énergétique (dans notre cas, une acceptance angulaire cinq fois plus grande ne réduirait toujours pas la résolution énergétique).

De la précision sur la détermination de l'angle d'émission des photoélectrons analysés découlera la précision sur la connaissance de la composante parallèle du vecteur d'onde de l'électron analysé.

IV - LE SYSTÈME DE COMMANDE DE L'ACQUISITION DE DONNÉES

A la sortie de l'analyseur, c'est un channeltron (Bendix 4028) porté à une haute tension (3.400 V) qui permet le comptage des électrons. Le système d'acquisition de données a été conçu et mis au point par D. Dagneaux (Ingénieur LURE). L'ensemble est commandé par un miniordinateur VARIAN (Informatek 1026) qui commande :

- la rampe de balayage (alimentation programmable Hewlett-Packard 61-31 C),
- le moteur pas à pas de rotation du réseau du monochromateur,

et qui stocke les données issues du compteur (fréquencemètre Newport modèle 700) relié au channeltron par l'intermédiaire d'un amplificateur et d'un discriminateur.

Un schéma de principe est donné ci-contre (figure 13).

L'acquisition de données est entièrement automatisée lorsqu'on a fixé :

- l'énergie de photons,
- la gamme de balayage de la masse analyseur,
- le nombre de canaux souhaité pour décrire cette gamme,
- le temps de comptage pour chaque canal.

Le spectre de photoélectrons obtenu sur l'écran II peut être transféré sur l'écran 1 pour arrêt provisoire de l'accumulation, changement de format, stockage sur bande magnétique ou copie sur papier.

Des programmes annexes permettent ensuite le traitement des courbes stockées sur bande magnétique (lissage, détermination de la position de structures par rapport à une référence d'énergie, soustraction de fond continu).

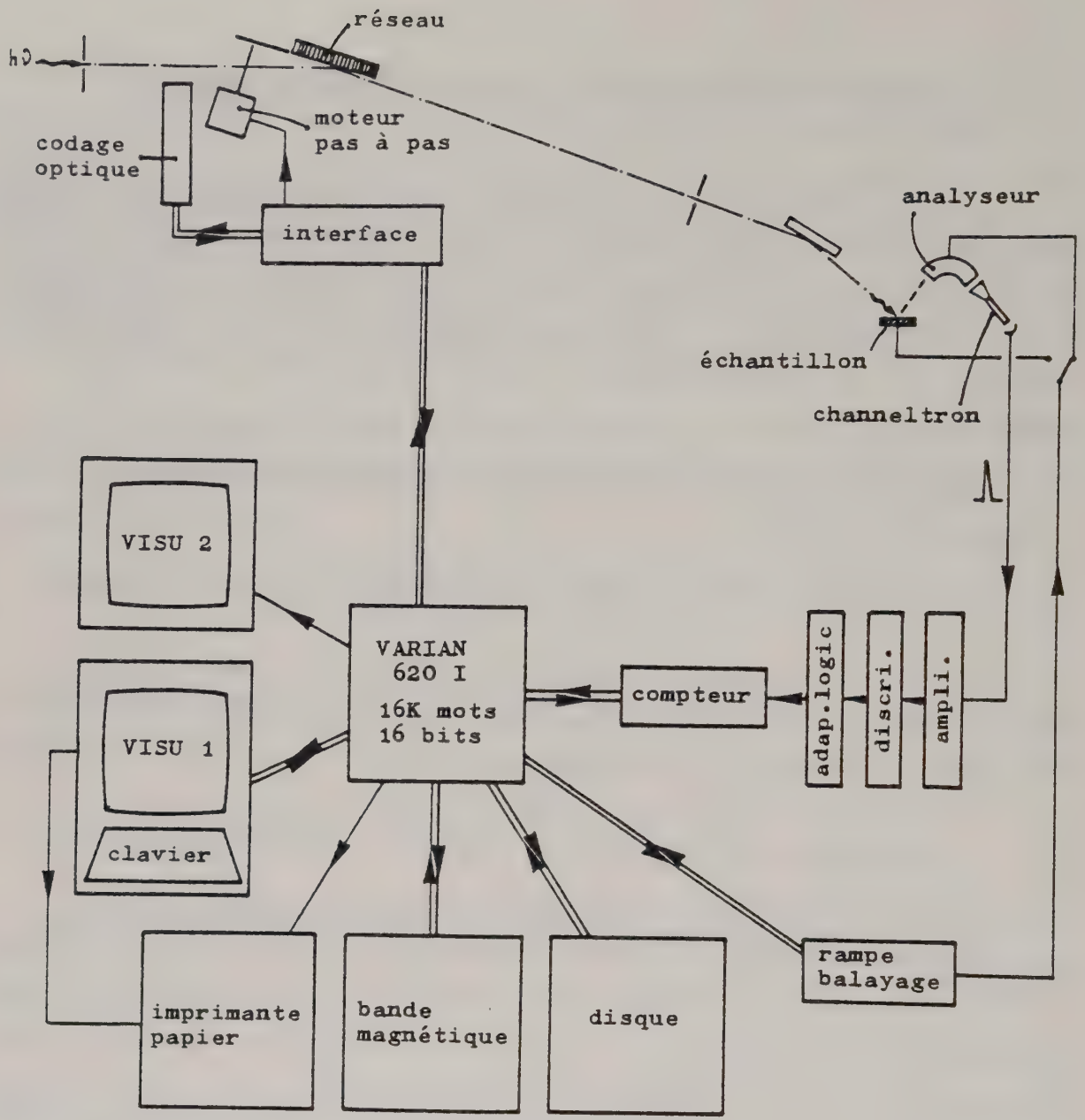


Figure I.13 - Le système de commande (P. Thiry - Thèse).

Voici une description rapide des éléments de base qui ont été utilisés pour obtenir les résultats présentés ultérieurement. Pour deux des expériences, des modifications du système ont été apportées : construction d'un four pour l'étude du cuivre vapeur et utilisation d'un porte échantillon refroidi à l'azote liquide pour le nickel hydrogéné. Ces dispositifs seront décrits lors de la présentation des expériences considérées.

II - LE MODELE A ELECTRONS INDEPENDANTS

RESULTATS OBTENUS SUR DES MONOCRISTAUX DE CUIVRE

Pour ces expériences de photoémission, nous avons utilisé des photons dont l'énergie est comprise entre 20 eV et 150 eV. L'énergie des photoélectrons est alors celle qui correspond au minimum du libre parcours moyen des électrons dans le solide ; il est donc légitime de penser que les effets d'interaction dans l'état final doivent être pris en considération (interaction électron-électron, électron-phonon, électron-plasmon) et qu'un modèle à particules indépendantes n'est pas adapté pour décrire le processus de photoémission dans cette gamme d'énergie. Des théories microscopiques de la photoémission qui prennent en compte les effets inélastiques existent (C. Caroli et al. / 5 /). Il est cependant tentant d'essayer d'interpréter les spectres expérimentaux dans un modèle à particules indépendantes et de voir dans quelles conditions cette approximation est valable.

Nous verrons par exemple, que ce modèle permet de comprendre la plupart des résultats obtenus en photoémission sur le cuivre, justifiant à postériori les approximations faites au départ. Cependant le cuivre était le métal à priori le plus simple à étudier : sa bande d étant complète, on s'affranchit dès le départ des complications qui peuvent être liées aux corrélations intraatomiques entre électrons 3d.

On verra par la suite qu'on ne pourra pas rendre compte de l'ensemble des résultats obtenus sur le nickel, métal voisin du cuivre mais à bande d incomplète, sans considérer ces corrélations intraatomiques.

A - LE MODÈLE UTILISÉ

1°- Modèle à électrons indépendants

L'hamiltonien du système est

$$H = H_o + H'$$

où $H_o = p^2 + V(r)$ est l'hamiltonien du système non perturbé,

$H' = \vec{A}(r).\vec{p} + \vec{p}.\vec{A}(r)$ est l'hamiltonien d'interaction electron-photon dans la limite des faibles intensités lumineuses,

$\vec{p}$ est l'opérateur moment de l'électron,

$\vec{A}(r)$ est le potentiel-vecteur du champ électromagnétique.

Reprenant la théorie de C. Caroli et al. / 5 / mais en se plaçant dans un modèle à électrons indépendants, Feibelman et Eastman / 6 / ont montré que le photocourant émis dans la direction du détecteur $\vec{R}$ par des photons d'énergie $\hbar\omega$ est donné par une relation qui a l'apparence d'une règle d'or de Fermi :

$$J(\vec{R}, E, \hbar\omega) \alpha \sum_i | < \phi | H' | \psi_i > |^2 \delta (E - E_i - h\omega)$$

où E est l'énergie de l'état final (elle est définie par l'énergie de la "fenêtre" de l'analyseur),

E_i est l'énergie d'un état initial occupé,

ψ_i fonction d'onde de l'état initial est celle d'un état propre occupé de l'hamiltonien non perturbé H_o,

$\Phi_>$ fonction d'onde de l'état final est identique à la fonction d'onde utilisée pour décrire une expérience de diffraction d'électrons lents (DEL) dans laquelle le faisceau d'électrons incidents aurait la vitesse $\vec{v}$ égale à l'inverse de la vitesse des photoélectrons collectés dans le détecteur.

On somme sur tous les états occupés $|\psi_i>$ et la fonction δ assure la conservation de l'énergie.

2°- Photoémission de surface et de volume

L'élément de matrice qui intervient dans le courant de photoémission est :

$$M = < \Phi_> | \vec{A}.\vec{p} + \vec{p}.\vec{A} | \psi_i > .$$

$$(\vec{A}.\vec{p} + \vec{p}.\vec{A}) |\psi > = -i\hbar (\vec{A}.\vec{\nabla}\psi + \vec{\nabla}.(\vec{A}\ \psi >$$

$$= -i\hbar (2\ \vec{A}.\vec{\nabla}\psi + \vec{\nabla}.\vec{A}\ \psi).$$

Dans une région qui ne comporte pas de charges isolées :

$$\vec{\nabla} . \vec{D} = 0$$

$$\vec{\nabla}.\vec{D} = \vec{\nabla}.\ \varepsilon\vec{E} = \varepsilon\ \vec{\nabla}.\vec{E} + \vec{E}.\vec{\nabla}\ \varepsilon = 0$$

$$\vec{E} = - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$$

pour un potentiel sinusoïdal de fréquence ω

$$\vec{E} = i\ \omega\ \vec{A} \qquad\qquad \vec{\nabla}.\vec{E} = i\ \omega\ \vec{\nabla} . \vec{A}$$

or $\vec{\nabla}.\vec{E} = - \frac{1}{\varepsilon} \vec{E}. \vec{\nabla}\varepsilon$

donc $\vec{\nabla}.\vec{A} = - \frac{1}{i\omega\varepsilon} \vec{E} . \vec{\nabla}\varepsilon$

dans un milieu homogène $\vec{\nabla}\varepsilon = 0$ donc $\vec{\nabla}.\vec{A} = 0$,

par contre, à la traversée de la surface il y a brusque variation de ε donc $\vec{\nabla}.\vec{A}$ donnera une contribution non nulle.

L'autre terme $< \phi_> \mid \vec{A}.\vec{\nabla} \mid \psi_i >$ donnera à la fois une contribution de volume et une contribution de surface. En effet, si on calcule le commutateur :

$$< \phi_> \mid \mathcal{H}_o , \vec{p} \mid \psi_i > = < \phi_> \mid p^2 + V(r), \vec{p} \mid \psi_i >$$

sachant que ψ_i et $\phi_>$ sont fonctions propres de $\mathcal{H}_o$ correspondant aux valeurs propres respectives E_i et E on a :

$$< \phi_> \mid \mathcal{H}_o \vec{p} - \vec{p} \mathcal{H}_o \mid \psi_i > = (E - E_i) < \phi_> \mid \vec{p} \mid \psi_i >$$

et

$$< \phi_> \mid p^2 + V(r), \vec{p} \mid \psi_i > = < \phi_> \mid V(r) \vec{p} - \vec{p} V(r) \mid \psi_i >$$

$$= (-i\hbar) < \phi_> \mid V \mid \vec{\nabla}\psi_i > - < \phi_> \mid \vec{\nabla} V \psi_i >$$

$$= (-i\hbar) - < \phi_> \mid \vec{\nabla} V \mid \psi_i >$$

donc

$$< \phi_> \mid \vec{p} \mid \psi_i > = -i\hbar \frac{< \phi \mid \vec{\nabla} V \mid \psi_i >}{E_i - E}$$

$$< \phi_> \mid \vec{A}.\vec{p} \mid \psi_i > = -i\hbar \vec{A} . \frac{< \phi_> \mid \vec{\nabla} V \mid \psi_i >}{E_i - E}$$

$\vec{\nabla} V$ existe à l'intérieur du cristal, et à la traversée de la surface où il y a rupture de potentiel.

On a donc :

$$M = \langle \phi_f | \vec{A}.\vec{p} \; . \; \vec{p}.\vec{A} | \psi_i \rangle$$

$$= -2i\hbar \frac{\langle \phi_f | \vec{A}.\vec{\nabla} V | \psi_i \rangle}{E_i - E} - i\hbar \langle \phi_f | \vec{\nabla}.\vec{A} | \psi_i \rangle$$

$$= 2 \frac{i}{\omega} \langle \phi_f | \vec{A}.\vec{\nabla} V | \psi_i \rangle - i\hbar \langle \phi_f | \vec{\nabla}.\vec{A} | \psi_i \rangle$$

Le premier terme comporte une contribution du volume et de la surface, le deuxième terme représente un effet dû exclusivement à la présence de la surface.

Par la suite, nous nous intéresserons principalement à la photoémission de volume ; différents critères nous permettront de définir avec plus ou moins de certitude si un pic observé dans un spectre de photoémission correspond à de l'émission de surface ou de volume.

3°- Le modèle à trois étapes : conditions de validité

Les modèles d'interprétation des spectres de photoémission ont d'abord été des théories semi-phénoménologiques basées sur le modèle à trois étapes, les trois étapes étant :

- la photoexcitation des électrons
- le mouvement des électrons à travers le cristal
- la traversée de la barrière de potentiel de surface

Ce modèle a d'abord été développé par Spicer / 7 / pour rendre compte de résultats de photoémission intégrée obtenus sur

des semi-conducteurs. Le courant de photoémission a la forme :

$$J\ (E, \hbar\omega) = P\ (E, \hbar\omega) \times T(E) \times D(E)$$

où P représente l'absorption du photon,
T le transport du photoélectron,
D la traversée de la barrière de surface.

Si on ne s'intéresse qu'aux électrons primaires (non diffusés), les effets dominants seront dûs à la première étape du modèle, c'est-à-dire à la photoexcitation des électrons. De plus, dans le modèle à trois étapes on suppose que la photo-excitation de l'électron a lieu dans le solide, donc que l'état initial et l'état final intervenant dans l'élément de matrice de transition sont des fonctions d'onde propres de solide infini :

$$J\ (E, \hbar\omega) \alpha \sum_{f,i} T_f\ |\ <\ \phi_f\ |\ H'\ |\ \phi_i\ >\ |^2\ \delta\ (E_f - E_i - \hbar\omega)$$

ϕ_f et ϕ_i sont des ondes de Bloch.

les énergies E_f et E_i sont respectivement celles des états propres ϕ_f et ϕ_i.

T_f est le coefficient de transmission de l'onde de Bloch ϕ_f à la traversée de la barrière de potentiel.

Feibelman et Eastman / 6 / puis Spanjaard et al. / 8 / ont montré dans quelles conditions le modèle à trois étapes pouvait être utilisé pour interpréter les spectres de photo-émission. En effet, nous avons vu que le courant de photoémission a la forme :

$$J\ (\vec{R}, E, \hbar\omega) \alpha \sum_i |\ <\ \phi_>\ |\ H'\ |\psi_i\ >\ |^2\ \delta\ (E - E_i - \hbar\omega)$$

$$H'\ (r') = -A(r')\ \ \frac{\vec{\nabla} V(r')}{\hbar\omega}$$

et $|\psi_i>$ et $|\phi_>$ (fonction LEED inversée) peuvent être décomposées sur la base des ondes de Bloch :

$$|\psi_i> = \sum_{k_i} f_{k_i}(r') \qquad |\phi_> = \sum_{k_f} T_{k_f} f_{k_f}(r')$$

où f_{k_i} et f_{k_f} sont des ondes de Bloch de vecteur d'onde k_i et k_f.

Donc :

$$J \alpha \sum_i \left| \sum_{k_i k_f} T^*_{k_f} < f_{k_f}(r') \mid H'(r') \mid f_{k_i}(r') > \right|^2$$

Dans cette expression apparaissent des termes d'interférence quantique (termes croisés) qu'on ne retrouve pas dans le modèle à trois étapes.

Cependant, sachant que :

1) f_{k_i} et f_{k_f} sont des ondes de Bloch, donc :

$$f_{k_i}(r' + R_n) = e^{i \vec{k}_i . \vec{R}_n} f_{k_i}(r')$$

et $$f_{k_f}(r' + R_n) = e^{i \vec{k}_f . \vec{R}_n} f_{k_f}(r')$$

où $\vec{R}_n$ est un vecteur du réseau réel

et 2) $H'(r') = - \vec{A}(r') . \frac{\vec{\nabla} V(r')}{\hbar \omega}$. On suppose que $A(r')$ ne dépend que de z' et décroît exponentiellement dans le solide ($A(z') = A(o)\, e^{\xi z'}$) mais lentement par rapport au libre parcours moyen des électrons.

On a :

$$J \alpha \left| \sum_{\vec{k}_i \vec{k}_f R_n} T^*_{k_f} \, e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}^*_f)\vec{R}_n} \, e^{\xi z_n} \, A(o) \int d^3r' \, f^*_{k_f}(r') \, \vec{\nabla} V(r') f_{k_i}(r') \right|^2$$

$$J \alpha \left| \sum_{\vec{k}_i, \vec{k}_f} T^*_{k_f} \, S(\vec{k}_i, \vec{k}_f) \; A(o) \int d^3r' \, f^*_{\vec{k}_f}(r') \, \vec{\nabla} V(r') \, f_{\vec{k}_i}(r') \right|^2$$

où $S(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \sum_{R_n} e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}^*_f)\vec{R}_n} \, e^{\xi z_n}$

On décompose les vecteurs d'onde $\vec{k}$ en une composante parallèle à la surface de l'échantillon et une qui lui est perpendiculaire :

$$\vec{k} = \vec{k}^{//} + \vec{k}^z$$

alors :

$$S(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \sum_{z_n} e^{\xi z_n} \, e^{i(k_i^z - k_f^{z*})z_n} \sum_{R_n} e^{i(\vec{k}_i^{//} - \vec{k}_f^{//*})\vec{R}_n}$$

Comme cela a été obtenu dans les calculs de diffraction d'électrons lents, les fonctions d'onde dans le solide semi-infini sont telles que $\vec{k}^{//}$ a des composantes réelles alors que $\vec{k}^z$ est complexe (la partie imaginaire du vecteur d'onde représente l'absorption dans le solide $\frac{1}{\mathrm{Im} k_z} \sim$ longueur de pénétration. Une onde évanescente aura une partie imaginaire grande alors qu'une onde se propageant loin dans le solide aura une partie imaginaire faible).

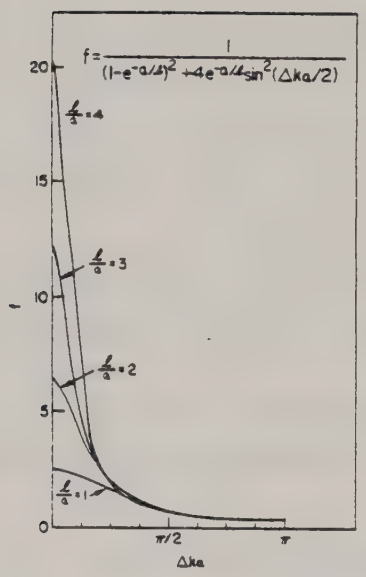


Figure II.1 - d'après D. Spanjaard et al. (référence / 8 /).
Amplitude de photoémission en fonction de Δka, pour différentes valeurs du libre parcours moyen ℓ.
(Ecart à la conservation de k_z).

Donc $\vec{k}^{//}_i - \vec{k}^{//}_f$ sont réels

et $\sum_{R_n} e^{i(\vec{k}^{//}_i - \vec{k}^{//}_f)\vec{R}_n}$ est nul sauf si $\vec{k}^{//}_i - \vec{k}^{//}_f = \vec{G}^{//}$

où $\vec{G}$ est un vecteur du réseau réciproque.

Il y a conservation de la composante parallèle à la surface du vecteur d'onde (à un vecteur du réseau réciproque près).

Alors :

$$S(\vec{k}_i, \vec{k}_f) = \sum_{z_n} e^{i(k_i^z - k_f^{z*})z_n} e^{\xi z_n} \alpha(R^{//}_n) \delta(\vec{k}^{//}_i - \vec{k}^{//}_f + \vec{G}^{//})$$

$$k^z = \mathrm{Re}\, k^z + i\, \mathrm{Im}\, k^z$$

Si on pose $\Delta k = \mathrm{Re}\,(k_i^z - k_f^{z*})$

$$\frac{1}{l} = \mathrm{Im}\,(k_i^z - k_f^{z*}) - \xi$$

a distance entre plans atomiques selon z

alors :

$$X^2 = \sum_{z_n} \left| e^{i(k_i^z - k_f^{z*})z_n} e^{\xi z_n} \right|^2 = \frac{1}{(1-e^{-a/l})^2 + 4e^{-a/l} \sin^2(\frac{a\Delta k}{2})}$$

Comme l'ont montré Spanjaard et al. (voir figure II.1) si $\frac{l}{a} >> 1$, X^2 devient une fonction δ en Δk et k_z est conservé. Dans les autres cas (on peut fixer arbitrairement $1/a < 3$) k_z n'est pas conservé.

Dans le cas 1/a >> 1 il y a conservation du vecteur d'onde $\vec{k}$ ($k_i^{//} = k_f^{//}$ et $k_i^z = k_f^z$) ; il n'y a donc en général qu'une onde de Bloch initiale correspondant à une onde de Bloch finale. On n'a alors plus qu'un élément de matrice dans la somme du carré

$$\left| \sum_{k_i k_f} T^*_{k_f} < f_{k_f} | H' | f_{k_i} > \right|^2 = | T_{k_f} |^2 A_o^2 | < f | \vec{\nabla} V | i > |^2$$

On retrouve donc ici le modèle à trois étapes.

Par contre, si le libre parcours moyen des électrons dans l'état final est faible (1/a < 3) on ne peut plus négliger les termes d'interférence, et on ne pourra pas interpréter les spectres de photoémission dans le cadre du modèle à trois étapes.

En fait il est difficile de connaître précisément le libre parcours moyen des électrons dans le solide. On sait que dans la gamme d'énergie à laquelle nous nous sommes intéressés (énergie cinétique des photoélectrons comprise entre 20 eV et 120 eV) le libre parcours moyen des électrons (1) n'est pas très grand devant la distance entre plans atomiques parallèles à la surface (a) ; on peut cependant avoir 1 ∿ 4 a ou 5 a. Notre démarche a été la suivante : nous avons dépouillé les spectres expérimentaux obtenus sur le cuivre en supposant que nous étions dans les conditions de validité du modèle à trois étapes. Les résultats ont justifié à postériori cette approximation.

4°- Information obtenue : structure de bandes ou densité d'états ?

On vient de voir que dans le modèle à trois étapes, la photoexcitation dans le solide se fait avec conservation du vecteur d'onde $\vec{k}$ (donc de ses trois composantes). Il y a de plus conservation de l'énergie. Il y aura photoexcitation d'un électron susceptible d'être détecté chaque fois qu'il existera un

état initial $|i\rangle$ et un état final $|f\rangle$ d'énergie E_i et E_f et de vecteur d'onde $\vec{k}_i$ et $\vec{k}_f$ tels que :

$$\vec{k}_i = \vec{k}_f$$

et $$E_f = E_i + \hbar\omega$$

$\hbar\omega$ étant l'énergie des photons incidents.

On peut remarquer alors que si l'énergie d'excitation des électrons est élevée (rayons X mous) la densité d'états dans l'état final devient importante. Il y a alors beaucoup de transitions possibles et les spectres de photoémission vont donner une image de la densité d'états dans l'état initial. Par contre, à des énergies plus basses (ultra-violet lointain : 20 eV à 100 eV) il n'y a que peu de transitions possibles et la photoémission pourra permettre d'obtenir une information sur la structure de bandes du solide étudié. C'est pourquoi, bien que le libre parcours moyen des électrons soit plus faible dans le domaine ultra-violet lointain que dans le domaine des X mous, nous avons utilisé du rayonnement ultra-violet pour déterminer des structures de bande expérimentales. De plus, Z. Hussain et al. / 9 / ont montré que la probabilité d'avoir des transitions indirectes assistées par phonons augmentait avec l'énergie des photons excitateurs (par exemple sur une face (100) de cuivre on atteint le point X de la zone de Brillouin avec des photons de 52 eV ou de 97,3 eV. Du fait de l'élargissement en k dû aux phonons, 26 % des transitions sont indirectes à 97,3 eV alors qu'il n'y en a que 14 % à 52 eV.

5°- Obtention de la structure de bande expérimentale

On cherche à connaître les relations de dispersion de la bande de valence $E_i = f(\vec{k}_i)$ dans le solide.

Lorsqu'on s'est fixé la direction d'analyse des photoélectrons, l'énergie des photons excitateurs et qu'on fait varier l'énergie d'analyse des électrons dans le détecteur on obtient des spectres :

$$n = f(E_c)$$

n nombre d'électrons détectés à la sortie de l'analyseur,
E_c énergie cinétique des électrons détectés,

dont chaque pic correspond à un couple état initial-état final tel que

$|i\rangle$ et $|f\rangle$ sont des états propres du solide

$\vec{k}_i = \vec{k}_f$

$E_f = E_i + \hbar\omega$

Expérimentalement on mesure E_c, l'énergie cinétique de l'électron à l'extérieur du solide, et on connaît la direction de propagation de cet électron libre. Sachant que pour un électron libre :

$$E_c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

On connaît donc E_c et $\vec{k}_{ext}$, vecteur d'onde de l'électron à l'extérieur du solide.

Après la photoexcitation et avant d'être collecté dans l'analyseur, l'électron a transité dans le solide (on ne tient pas compte de cette étape qui est à vecteur d'onde et énergie constants pour les électrons auxquels on s'intéresse, les électrons primaires) et a traversé la barrière de potentiel de surface. Comme on ne connaît pas exactement la forme de cette barrière de potentiel, il n'est pas possible de déterminer E_f et $\vec{k}_f$, connaissant E_c et $\vec{k}_{ext}$. Cependant, si on suppose que le passage de cette barrière de potentiel est élastique, on détermine E_f connaissant E_c :

$$E_f = E_c + V_o$$

où V_o est la hauteur de la barrière de potentiel de surface.

De plus, si la cristallinité de la surface est parfaite, il y a conservation de la composante du vecteur d'onde parallèle à la surface, à un vecteur du réseau réciproque de surface près :

$$\vec{k}_f^{//} = \vec{k}_{ext}^{//} + \vec{G}_{surface}$$

La seule inconnue reste la composante perpendiculaire à la surface du vecteur d'onde k_f . On la déterminera en se fixant à priori la dispersion de l'état final à l'intérieur du cristal :

$$E_f = f(\vec{k}_f)$$

On pourra utiliser les résultats d'un calcul de structure de bandes, ou se fixer une relation simple, par exemple parabolique (celle d'un électron libre) :

$$E_f = \alpha k_f^2 + \beta$$

qui est justifiée pour les électrons d'un métal, dès que leur énergie cinétique est grande devant leur énergie potentielle.

A chaque pic obtenu dans le spectre de photoémission on peut associer l'état final de la photoexcitation (E_f, $\vec{k}_f$) donc l'état initial ($E_i = E_f - h\omega$, $\vec{k}_i = \vec{k}_f$). On pourra donc tracer la structure de bande expérimentale $E_i = f(\vec{k}_i)$ en faisant varier l'énergie des photons excitateurs à angle d'analyse constant, ou l'angle d'analyse des photoélectrons à énergie de photons constante.

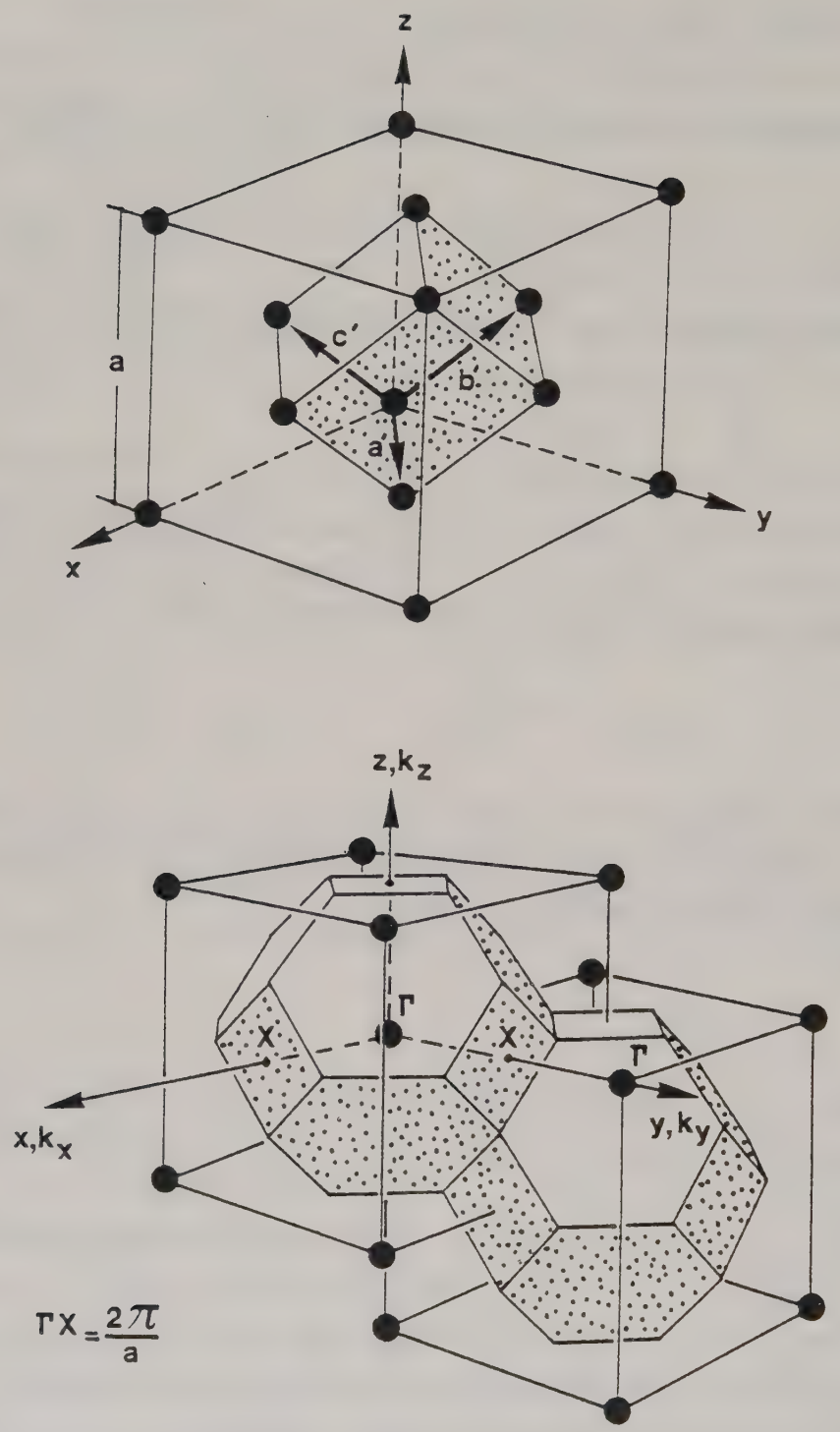


Figure II.2 - Réseau direct (cubique à faces centrées) et réseau réciproque (cubique centré) du cuivre.

B - RÉSULTATS OBTENUS SUR DES MONOCRISTAUX DE CUIVRE

1°- Conditions expérimentales

Nous avons étudié des monocristaux de cuivre taillés selon les faces de bas indice (100), (110) ou (111).

Après contrôle de la surface par un diagramme de Laüe et un dernier polissage électrolytique (mélange d'acide phosphorique et de bi-chromate de potasse), l'échantillon est monté dans l'enceinte expérimentale. Malgré un traitement au four à hydrogène des barreaux monocristallins, la principale impureté observée sur les surfaces en spectroscopie Auger est le soufre. On l'a éliminé assez facilement par des cycles, bombardement ionique-recuit.

Caractéristiques du bombardement ionique :

- Pression : 5.10^{-5} Torr d'argon
- Courant échantillon : 5 µA
- Energie des ions : 500 eV
- Durée : 30 minutes

Recuit : 1 à 2 minutes à 600°C.

Sur les trois faces étudiées, on a obtenu assez facilement des surfaces propres et bien cristallisées. De plus le faible taux de collage des gaz résiduels sur le cuivre nous a permis de travailler plusieurs jours de suite sur une même surface sans observer de pollution.

Le cuivre a une structure cristalline cubique à faces centrées dont l'arrangement atomique et le réseau réciproque sont représentés ci-contre (figure II.2).

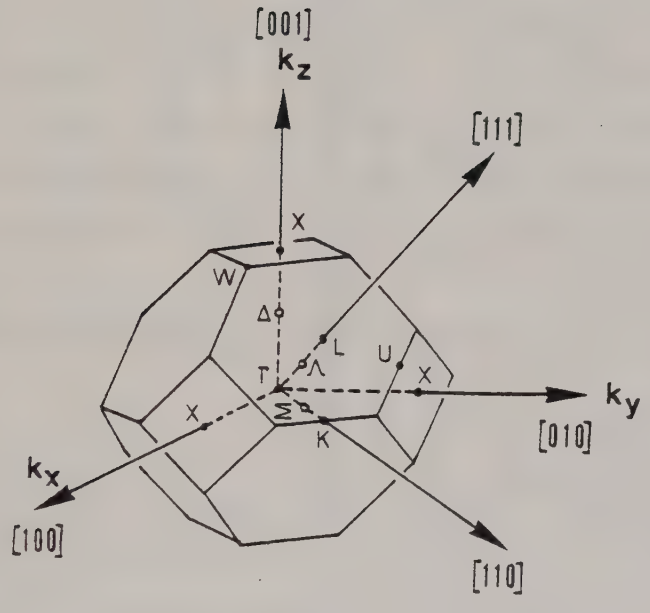


Figure II.3 - Première zone de Brillouin du cuivre. Points de haute symétrie.

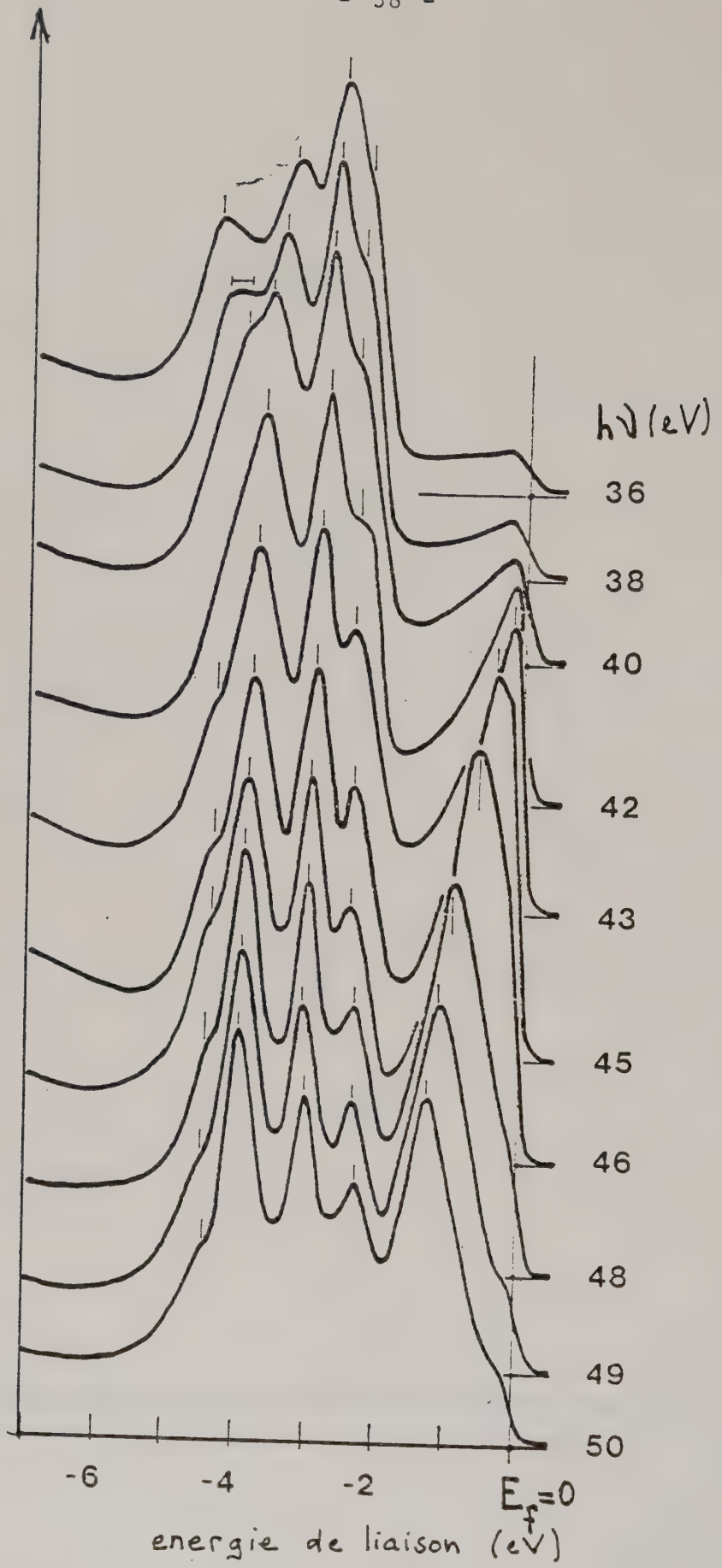


Figure II.4 - Spectres de photoémission du cuivre obtenus à la normale à la face (110) pour différentes longueurs d'onde de photons.

De façon à obtenir la structure de bandes selon des directions de haute symétrie, nous avons analysé les électrons photoémis à la normale aux faces (100), (110) ou (111). Ces électrons sont tels que :

$$\vec{k}^{//}_{ext} = \vec{0} \qquad \text{donc} \qquad \vec{k}^{//}_{f} = k^{//}_{i} = \vec{0}$$

(composantes parallèles à la surface de l'échantillon).

Dans ce mode d'analyse les vecteurs d'onde des électrons (dans l'état initial et dans l'état final) sont parallèles à une direction connue qui ne dépend que de la face cristallographique étudiée. Ce sont les directions ΓX, ΓKX ou ΓL de la première zone de Brillouin pour les électrons émis respectivement à la normale aux faces (100), (110) ou (111) (voir figure II.3).

2°- Etats de volume - Etats de surface

Pour donner une idée de l'allure générale des spectres de photoémission du cuivre, on a reproduit ci-contre (figure II.4) les spectres obtenus à la normale à une face (110), pour un angle d'incidence de la lumière $\alpha = 80°$ et avec des photons dont l'énergie varie de 36 eV à 50 eV.

Dans de tels spectres, on veut tout d'abord pouvoir déterminer, parmi les pics observés, ceux qui correspondent à la photoémission provenant d'états de surface. Pour cela, on dispose de trois critères :

a) La relation de dispersion d'un état de surface est $E = f(\vec{k}_{//})$ ($\vec{k}_{//}$ vecteur d'onde à deux dimensions). Lorsqu'on analyse les photoélectrons émis perpendiculairement à la surface de l'échantillon, on ne voit que des électrons de vecteur d'onde $k_{//} = 0$. Un pic correspondant à un état de surface ne se déplace donc pas (ne disperse pas) lorsqu'on modifie l'énergie des photons.

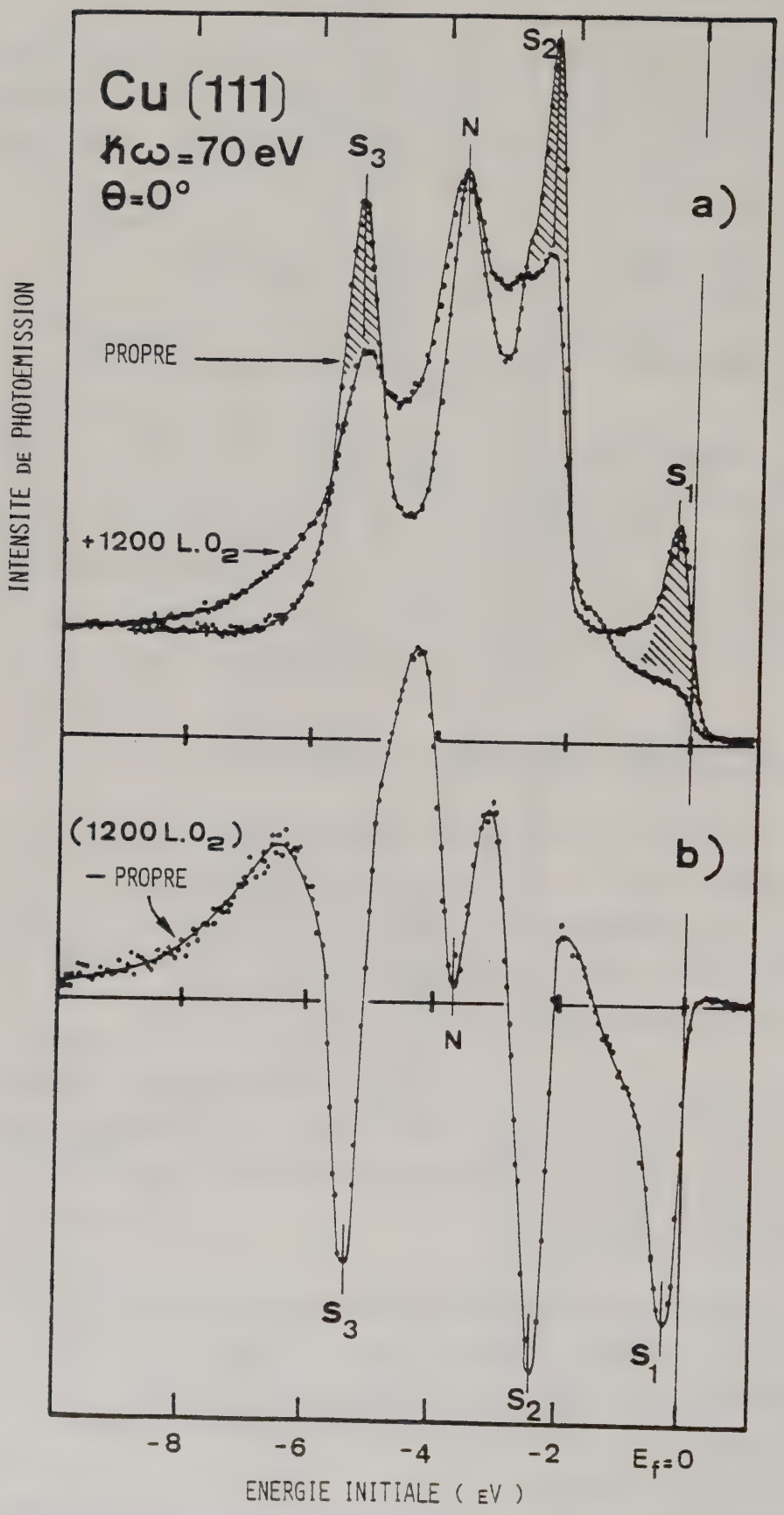


Figure II.5 - Evolution d'un spectre de photoémission d'une face (111) de cuivre après exposition à l'oxygène. Mise en évidence de structures dues à des états de surface.

b) Un état de surface est situé dans un gap d'états de volume. Il faut alors déjà bien connaître la structure de bandes de volume du cristal qu'on étudie pour identifier les états de surface.

c) Un état de surface est beaucoup plus sensible à un adsorbat qu'un état de volume. On a représenté ci-contre (figure II.5) un spectre obtenu sur la face (111) du cuivre avec des photons de 70 eV et une courbe obtenue dans des conditions identiques mais lorsque la surface avait été exposée préalablement à 1 200 Langmuirs d'oxygène (4.10^{-6} Torr d'oxygène pendant 5 minutes).

Les deux courbes n'ont pas été normalisées l'une par rapport à l'autre. On remarque que la transition notée N est insensible à l'exposition alors que les structures S_1, S_2 et S_3 ont une intensité affectée de la même manière par l'exposition à l'oxygène.

Pris séparément, aucun de ces critères ne permet de trancher avec certitude (un pic correspondant à un maximum de densité d'états dans l'état initial ne disperse pas, une mauvaise connaissance de la structure de bandes de volume peut conduire à une mauvaise localisation des gaps d'états de volume, une émission de volume peut être atténuée par un adsorbat). Cependant, lorsqu'une structure obéit aux trois critères énoncés, il y a de grandes chances pour qu'elle corresponde à de l'émission de surface.

Après avoir identifié les pics de surface, on cherchera à déduire une structure de bande expérimentale à partir de la dispersion des pics de volume. Les premiers résultats qui nous ont permis de tester la méthode ont été obtenus sur la face (110) du cuivre, face sur laquelle aucun état de surface n'est prévu par le calcul et aucun n'a été observé.

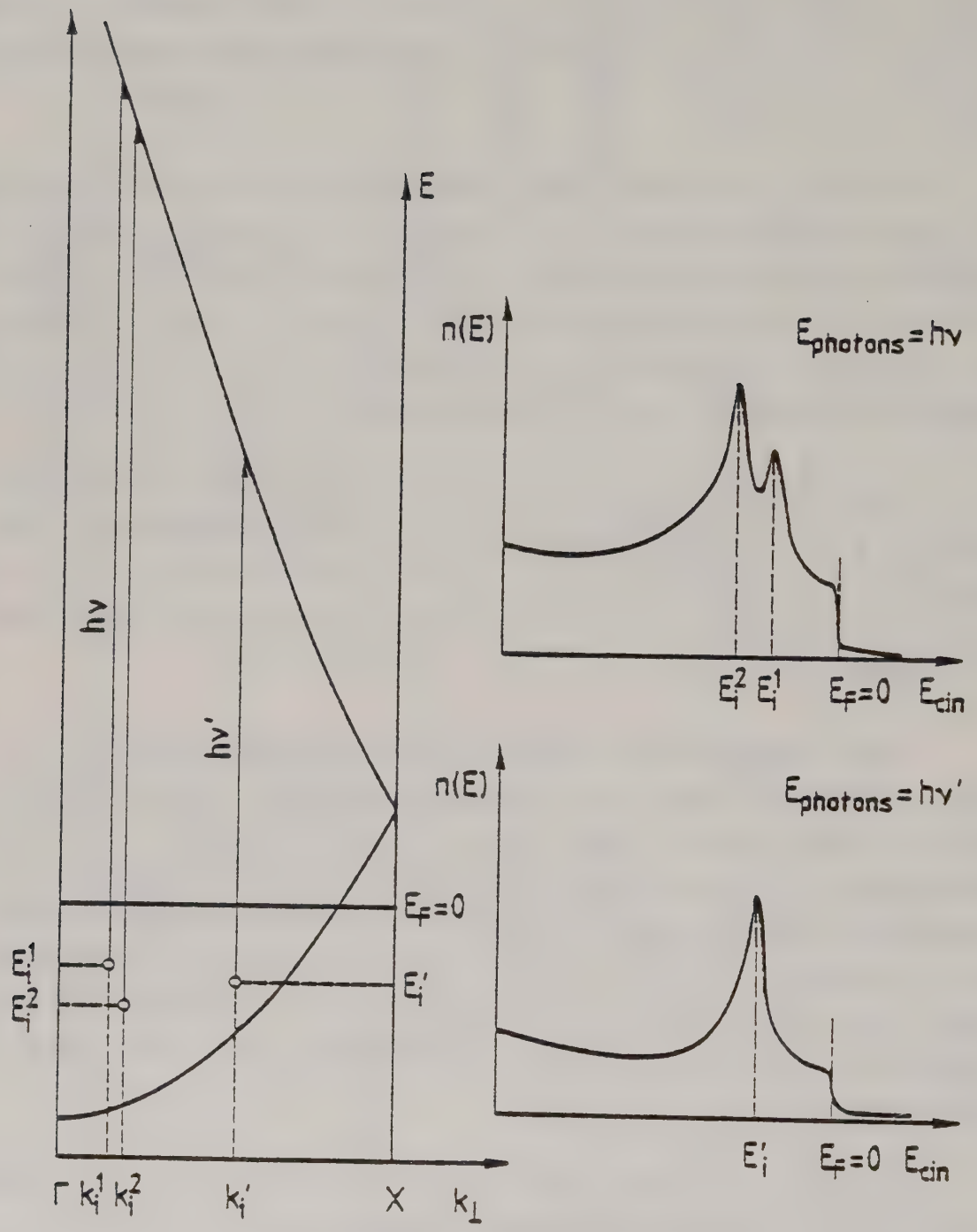


Figure II.6 - Principe d'interprétation d'un spectre expérimental dans le cadre du modèle à trois étapes.

3°- Structure de bande expérimentale

En travaillant à la normale, on sait que les vecteurs d'onde $\vec{k}$ sont tels que :

$$\vec{k}^{//}_{ext} = \vec{0} \qquad \text{donc} \qquad \vec{k}^{//}_i = \vec{k}^{//}_f = \vec{0}$$

$$\text{et} \qquad \vec{k}_i = \vec{k}_f = \vec{k}^{\perp}_i = \vec{k}^{\perp}_f$$

Les composantes $k_i = k_f$ ont alors été déterminées en se donnant comme relation de dispersion de l'état final celle d'un électron libre

$$E_f = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} - E_o$$

On place le sommet de la parabole au point Γ_1, bas de la bande de valence ; celui-ci a été obtenu expérimentalement à 8,5 eV du niveau de Fermi.

On choisit comme origine des énergies le niveau de Fermi ; alors $E_o = 8{,}5$ eV.

Un pic observé à la distance E_i (voir figure II.6) du niveau de Fermi correspond à un état initial d'énergie de liaison E_i et de vecteur d'onde k_i défini par la relation :

$$E_f = \frac{\hbar^2 (k_f)^2}{2m} - E_o = h\nu - E_i$$

or $k^{\perp}_f = k^{\perp}_i$

d'où

$$\boxed{k^{\perp}_i = \sqrt{\frac{2m}{h^2}(h\nu - E_i + E_o)}}$$

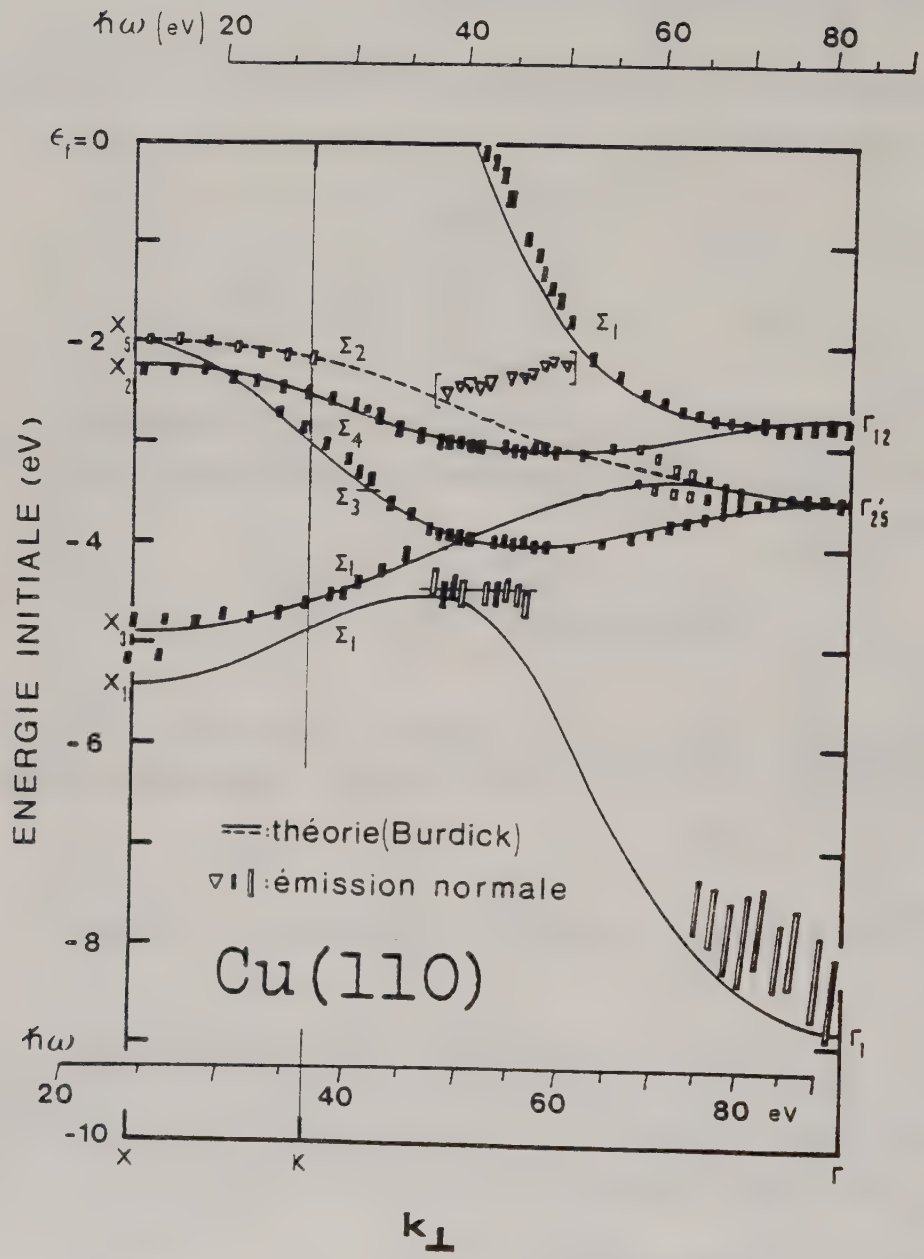


Figure II.7 - Structure de bandes expérimentale du cuivre selon la direction ΓKX. Les traits pleins représentent la structure de bande calculée par Burdick (référence / 10 /). La bande Σ_2 est interdite en photoémission à la normale. Les échelles $\hbar\omega$ (eV) indiquent quelles valeurs de k sont atteintes avec les photons utilisés. On remarque qu'on décrit totalement la zone de Brillouin XKΓ en faisant varier continûment l'énergie des photons de 20 eV à 100 eV.

On obtient ainsi simplement la structure de bande expérimentale selon une direction de haute symétrie.

Les résultats obtenus à partir de la face (110) du cuivre sont représentés ci-contre (figure II.7).

Les points expérimentaux sont comparés à la structure de bande calculée dans cette direction de la zone de Brillouin par Burdick / 10 / utilisant une méthode A.P.W. Les valeurs obtenues pour les points de haute symétrie (Γ, K et X) sont comparées également à celles calculées par Janak et al. / 11 / plus récemment (Tableau II.1).(Le calcul de Janak et al. est un calcul auto-cohérent qui utilise la méthode K.K.R). L'accord est toujours très bon pour les bandes d. Pour les bandes s-p au point Γ (Γ_1) l'écart entre calcul et expérience est de près de 1 eV alors qu'il n'est que de 0,3 eV pour le calcul de Burdick.

Cependant, un ensemble de points (notés ▽ sur la figure II.7) ne se place sur aucune bande. Ces points correspondent à des pics intenses et qui dispersent : Ce n'est donc ni une émission de surface, ni une émission correspondant à un maximum de densité d'états.

Nous avons pu l'interpréter en faisant appel à un deuxième état final possible qui fait intervenir le vecteur $\vec{G} = (1\ \bar{1}\ 1)$ du réseau réciproque.

La loi de dispersion de cet état final est alors :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{G})^2 - E_o$$

$\vec{k}$ et $\vec{G}$, vecteurs à trois dimensions.

Dans le plan (E, ΓKX) la relation de dispersion est

$$E = \frac{\hbar^2 (k_\perp^2 + 3)}{2m} - E_o$$

POINT	EXP.	BURDICK (APW)	JANAK (KKR s.c)
Γ_1	-8.60 ± 0.4	-8.90	-9.50
Γ'_{25}	-3.50 ± 0.1	-3.48	-3.48
Γ_{12}	-2.80 "	-2.69	-2.65
X_1	-5.20 "	-5.33	-5.38
X_3	-4.85 "	-4.83	-4.80
X_2	-2.30 "	-2.12	-2.15
X_5	-2.00 "	-1.95	-1.95
K_1	.....	-4.76	-4.80
K_1	-4.55 "	-4.45	-4.50
K_3	-2.95 "	-3.10	-3.15
K_4	-2.50 "	-2.56	-2.50
K_2	-2.15 "	-2.16	-2.15

TABLEAU II.1 - Position des niveaux d'énergie au points de haute symétrie Γ, X et K en eV par rapport au niveau de Fermi.

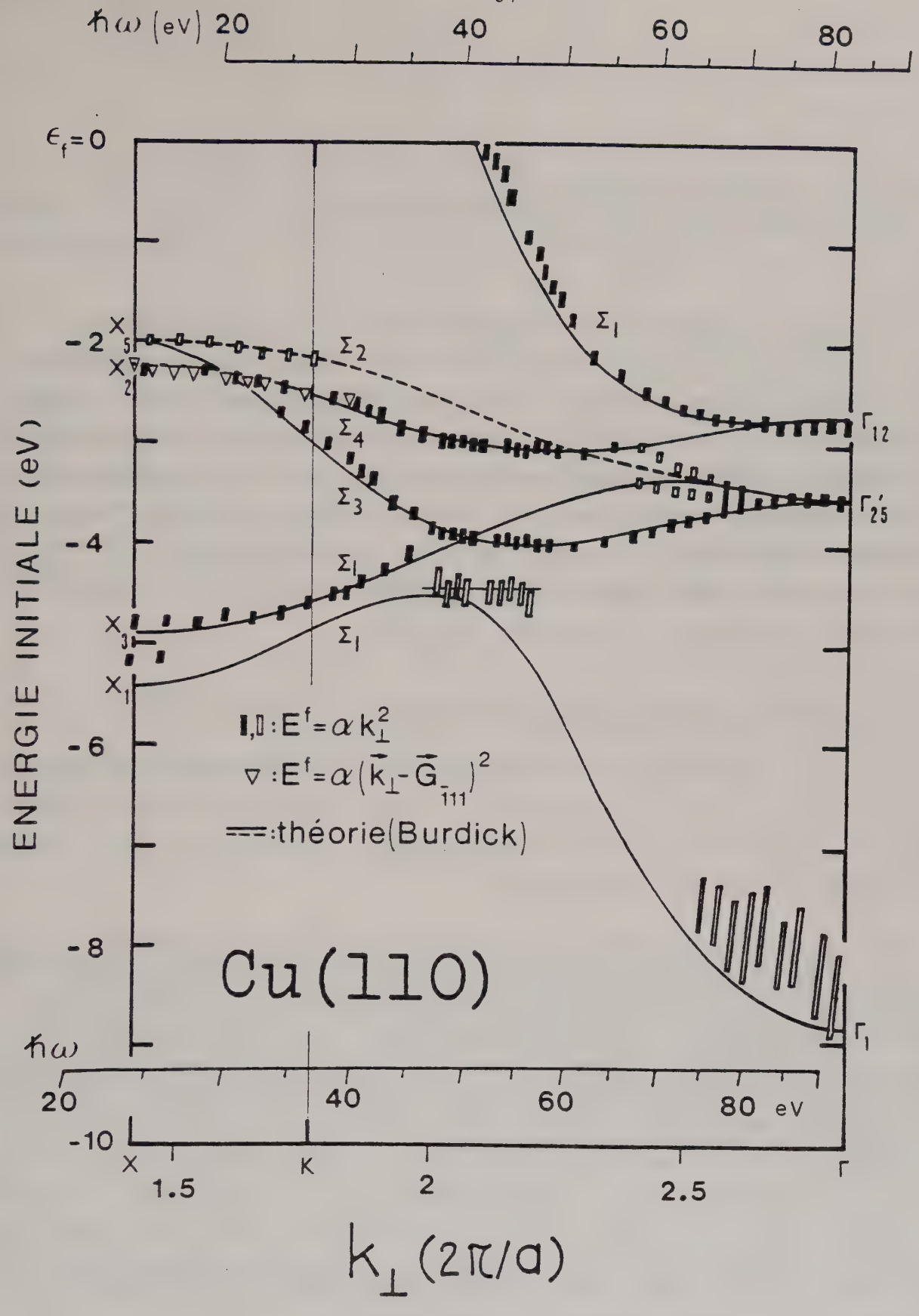


Figure II.8 - Structure de bande expérimentale du cuivre obtenue en considérant deux états finaux possibles.

donc

$$k_i^{\perp} = \sqrt{\frac{2m}{h^2}(h\nu - E_i + E_o) - 3}$$

On a reporté sur la figure II.8, la position obtenue pour les points notés ∇, lorsqu'on tient compte de ce deuxième état final possible. Ils se replacent correctement sur la bande Σ_4 entre les points X et K. On a donc observé dans cette série de spectres expérimentaux une majorité de pics qui correspondent à des transitions directes vers l'état final principal, mais également quelques structures qu'on n'a pu interpréter qu'en faisant appel à des transitions faisant intervenir un veteur $\vec{G}$ du réseau réciproque (processus umklapp).

4°- Règles de sélection en photoémission à la normale

Lorsqu'on analyse les électrons émis dans un plan miroir du cristal, de simples arguments de symétrie permettent de déterminer un ensemble de règles de sélection concernant l'état initial et l'état final de l'électron.

Les fonctions d'onde de l'état initial et de l'état final doivent avoir une parité déterminée par rapport au plan d'émission lorsque celui-ci est un plan miroir. Or l'état final est nécessairement pair puisqu'il est décrit par une onde plane dont le vecteur d'onde est dans le plan d'émission. Donc pour que l'élément de matrice de transition :

$$M = \langle f \mid \vec{A}.\vec{p} \mid i \rangle$$

soit non nul, il faut que la parité de l'état initial soit la même que celle de l'opérateur dipolaire.

* Si le potentiel vecteur est contenu dans le plan miroir, l'opérateur dipolaire est pair et l'état initial est symétrique par rapport à ce plan miroir.

* Si le potentiel vecteur est perpendiculaire au plan miroir, l'opérateur dipolaire est impair et l'état initial est antisymétrique.

Hermanson / 12 / a montré que ces résultats très simples se retrouvent lorsqu'on utilise la vraie fonction d'onde de l'état final (fonction LEED inversée dans le temps) dans le modèle à un électron. Sachant qu'en photoémission à la normale l'état final doit être invariant par rapport aux opérations du groupe de symétrie de la normale à la face étudiée, il a déduit la symétrie des états initiaux observés en émission normale à partir des faces de bas indices des cristaux cubiques.

Ces résultats sont reportés sur le Tableau II.2.

Le taux de polarisation du rayonnement synchrotron qui arrive sur l'échantillon est évalué à 50 % environ :

$$\tau = \frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{//} + I_{\perp}}$$

où $I_{//}$ représente l'intensité lumineuse polarisée dans le plan de l'anneau ACO et $I_{\perp}$ l'intensité lumineuse polarisée perpendiculairement au plan d'ACO (plan horizontal). Les trois réflexions que subit le rayonnement avant d'arriver sur l'échantillon (miroir de focalisation sur la fente d'entrée du monochromateur, réseau torique, miroir de refocalisation) sont toutes trois des réflexions dans le plan horizontal et ont donc tendance à augmenter la dépolarisation du rayonnement. Le rayonnement utilisé est donc loin d'être totalement polarisé. On peut tout de même trouver expérimentalement la symétrie des états initiaux observés.

On a représenté ci-contre (figure II.9) les spectres obtenus à la normale à la face (110) de cuivre, avec des photons excitateurs de 48 eV, pour deux angles d'incidence de la lumière : 45° et 80°.

Face cristalline	Axes de coordonnées			Représentations irréductibles	Symétrie des états initiaux autorisés		
	x	y	z		A//x	A//y	A//z
(100)	(1,0,0)	(0,1,0)	(0,0,1)	$\Delta_1\ \Delta_1'\ \Delta_2\ \Delta_2'\ \Delta_5$	Δ_5	Δ_5	Δ_1
(110)	(0,0,1)	(1,$\bar{1}$,0)	(1,1,0)	$\Sigma_1\ \Sigma_2\ \Sigma_3\ \Sigma_4$	Σ_3	Σ_4	Σ_1
(111)	($\bar{1}$,1,0)	($\bar{1}$,$\bar{1}$,2)	(1,1,1)	$\Lambda_1\ \Lambda_2\ \Lambda_3$	Λ_3	Λ_3	Λ_1

TABLEAU II.2

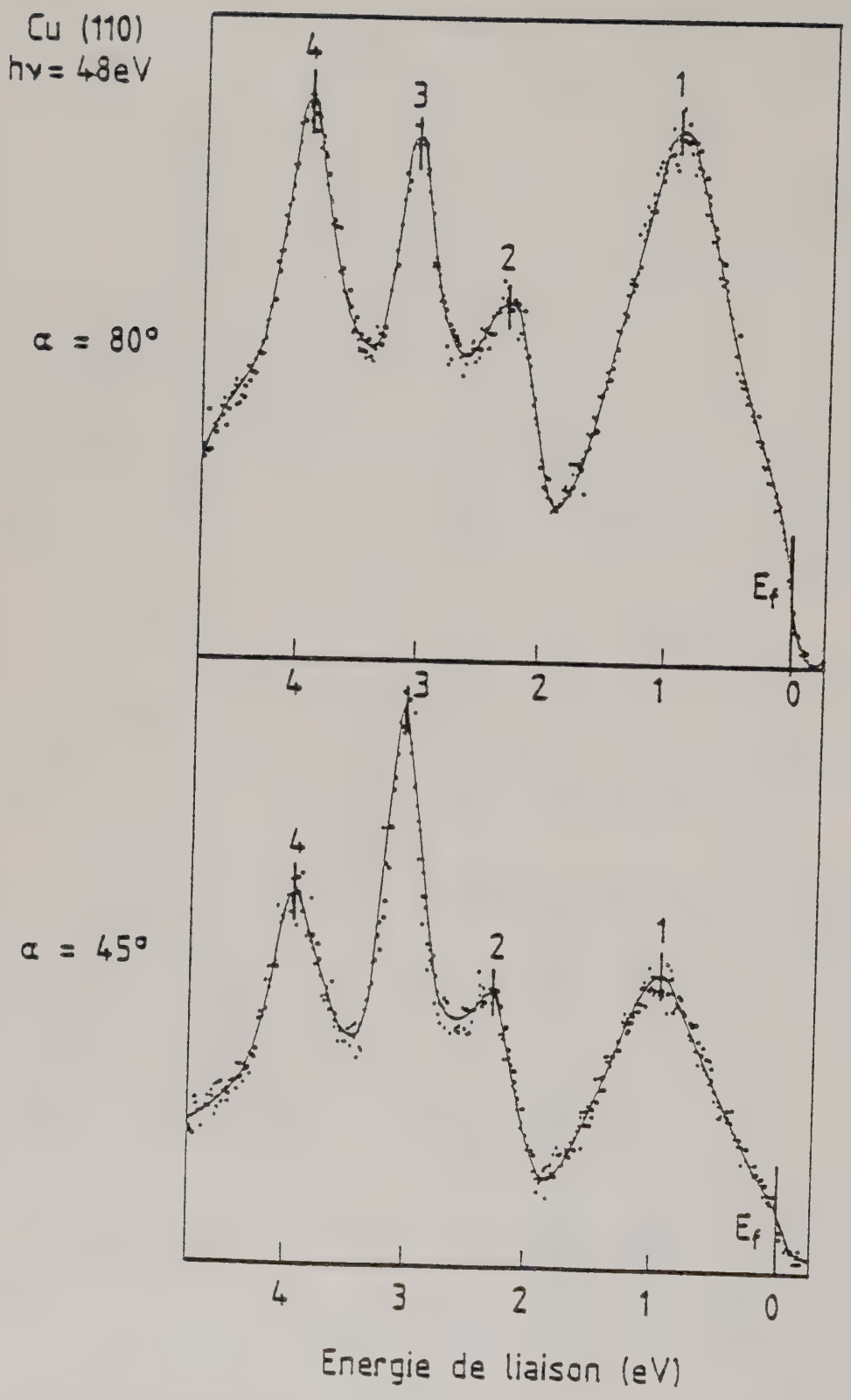


Figure II.9 - Influence des conditions de polarisation de la lumière sur l'intensité relative des pics de photoémission.

Compte tenu du taux de polarisation de la lumière et de l'angle d'incidence sur l'échantillon, on peut évaluer les intensités relatives des composantes polarisées p (normale à la surface de l'échantillon) et s (parallèle à la surface de l'échantillon).

Angle d'incidence	Polarisation p	Polarisation s
80°	73 %	27 %
45°	40 %	60 %

La transition notée 1 sur la figure II.9 est apparemment excitée en polarisation p, alors que celle qui est notée 3 serait favorisée par la polarisation s.

L'état initial correspondant au pic 1 est donc de symétrie Σ_1, celui qui correspond au pic 3 de symétrie Σ_3 ou Σ_4. Une analyse, en polarisation s, de l'évolution de l'intensité de ce pic en fonction de l'angle ϕ (rotation de l'échantillon ayant pour axe la normale à la surface de façon à amener un axe (0,0,1) ou (1,1,0) dans le plan d'incidence) permet de trancher entre une symétrie Σ_3 ou Σ_4.

Si on se reporte à la figure II.8, on identifie bien les transitions observées :

- la transition 1 , à 1 eV du niveau de Fermi est bien de symétrie Σ_1 ;
- la transition 2 , à 2,35 eV du niveau de Fermi est celle qui fait intervenir le deuxième état final (processus umklapp) ;
- la transition notée 3 à 3 eV du niveau de Fermi est de symétrie Σ_4 ;
- la transition notée 4 à 3,95 eV du niveau de Fermi est de symétrie Σ_3.

5°- Conclusion

Cette étude, sur un métal dont les propriétés électroniques étaient relativement bien connues, nous a permis de montrer :

- qu'il est légitime d'utiliser le modèle à trois étapes,
- que la dispersion de l'état final peut être prise comme étant celle d'un électron libre,
- qu'en conséquence, la photoémission angulaire permet d'obtenir expérimentalement la structure de bandes dans les directions de haute symétrie.

Il faut cependant remarquer que le cuivre étant un métal à bande d complète, les effets de corrélations intraatomiques ne sont pas importants dans les excitations à une particule alors qu'ils interviendront dans la photoémission des métaux à bande d incomplète.

De plus, les résultats présentés ici sont ceux qui permettaient l'interprétation la plus directe, les autres faces du cuivre donnant lieu à des émissions de surface qui compliquent l'analyse des données.

Une étude plus fine des spectres obtenus sur le cuivre avec des photons dont l'énergie est voisine du seuil d'excitation des électrons 3p montrera cependant qu'il peut exister des processus mettant en jeu deux électrons corrélés. Ces processus sont toutefois beaucoup moins probables que dans les métaux à bande d incomplète et ne sont jamais dominants dans les spectres de photoémission du cuivre.

III - ETUDE D'UN METAL A BANDE d INCOMPLETE :

LE NICKEL

Les métaux de transition sont des métaux dont les états de valence ont un caractère d très marqué. Les électrons d ont des propriétés d'électrons partiellement localisés, et partiellement itinérants ; l'originalité de ces états tient au fait que leurs orbites sont petites comparées à celles des autres états de valence de même énergie.

Différents auteurs / 13, 14, 15 / ont décrit l'historique de la rivalité qui a existé entre les deux approches possibles pour la description des électrons d : partir d'une image atomique d'orbitales localisées ou d'une image d'orbitales moléculaires étendues. Les deux approches ont été affinées : on a rendu compte dans le modèle localisé des corrélations interatomiques en introduisant des termes d'échange interatomique ; dans le modèle de bande on tient compte des corrélations intraatomiques de Coulomb et d'échange.

Les paramètres à considérer lors du choix du modèle sont d'une part les énergies de corrélation et d'échange intraatomiques (U et J respectivement) et d'autre part l'énergie de saut d'un site à l'autre qui détermine le caractère de bande des états électroniques (c'est la largeur de bande W). En toute rigueur, le modèle de bandes n'est valable que dans la limite d'électrons faiblement corrélés, c'est-à-dire U et J << W. Dans les métaux de transition de la série 3d, U et W sont du même ordre de grandeur ; cependant, les propriétés de l'état fondamental de ces métaux ne semblent pas qualitativement très modifiées par les corrélations, et c'est le modèle itinérant qui est actuellement utilisé pour les décrire (le modèle localisé permettant de décrire les terres rares). Parmi les arguments qui ont joué en faveur du modèle itinérant, citons par exemple / 13 / :

- les moments magnétiques de certains métaux de transition (par exemple le nickel) ne sont pas des nombres entiers de magnétons de Bohr ;
- les mesures de chaleur spécifique qui ne peuvent être comprises que par la présence d'électrons d au niveau de Fermi ;
- la forme des surfaces de Fermi ;
- la mise en évidence de la participation des électrons d à la conductivité électrique ;
- la variation régulière de l'énergie de cohésion le long d'une série de transition.

Cependant, pour rendre compte quantitativement de certaines propriétés des métaux de transition, dont le magnétisme, il est nécessaire de tenir compte des corrélations de Coulomb. Ici, nous montrerons que les spectres de photoémission obtenus sur les métaux de transition à bande d partiellement remplie (nickel, puis cobalt, fer, chrome) ne peuvent être compris dans leur ensemble si on ne tient pas compte des corrélations. Dans le cas du cuivre, que nous avons décrit précédemment, ces effets n'interviennent pratiquement pas lorsqu'on se limite à l'étude de l'émission des électrons de valence, car la bande d du cuivre dans l'état fondamental est complète ; l'étude de la forme et de la position du pic Auger correspondant à la transition $M_{2,3}\ M_{45}\ M_{45}$ qui fait suite à la photoémission d'un électron 3p montrera tout de même l'importance des corrélations dans la bande d de ce métal.

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des résultats obtenus sur des monocristaux de nickel : dans le premier paragraphe, nous décrivons brièvement les conditions expérimentales dans lesquelles nous nous sommes placés. Dans le deuxième paragraphe, nous présentons les éléments qui nous ont amenés à interpréter les spectres de photoémission dans un modèle à électrons indépendants et comment la comparaison entre la structure de bande expérimentale ainsi déduite et les structures de

bandes calculées ont remis en cause cette approximation. Nous discutons ensuite (paragraphe III) l'origine d'une structure satellite présente dans tous les spectres de photoémission du nickel et étudions son comportement lorsqu'on fait varier l'énergie des photons ; nous montrons que la prise en compte des corrélations de Coulomb entre électrons d permet de rendre compte de cette émission supplémentaire et de l'écart observé entre structures de bandes expérimentales et calculées. Nous étudions ensuite les autres effets induits par ces corrélations : élargissement des raies de photoémission (paragraphe IV) et réduction du dédoublement d'échange (paragraphe V).

I - CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Nous avons étudié les trois faces de bas indices du nickel : (100), (110) et (111). Les échantillons sont polis électrolytiquement avec un mélange d'acide phosphorique et de bichromate de potasse et l'orientation de la surface contrôlée par un diagramme Laüe.

Après leur montage dans l'enceinte de photoémission, les échantillons sont nettoyés selon la procédure décrite au premier chapitre : les impuretés observées sont le soufre et le carbone ; elles sont éliminées respectivement par bombardement d'ions d'argon et oxydation sous faible pression d'oxygène (1.10^{-9} Torr) et à faible température (400°C). Des oxydations plus poussées font pénétrer l'oxygène dans le réseau cristallin et il devient très difficile de s'en débarrasser. Une bonne recristallisation de la surface est obtenue grâce à des recuits à 800°C pendant cinq minutes.

Les surfaces de nickel sont beaucoup plus réactives que celles de cuivre et il est nécessaire de les renettoyer en cours d'expérience. Dans un vide de 2.10^{-10} Torr (les gaz résiduels sont principalement : l'hydrogène et le monoxyde de carbone) il

faut, toutes les deux heures environ, éliminer le monoxyde de carbone qui s'est adsorbé sur l'échantillon. Dans ce but, on effectue un cycle thermique rapide : chauffage intense de l'échantillon et arrêt du chauffage dès que la température de 1 100°C est atteinte. On limite ainsi au maximum les migrations d'impuretés vers la surface. Cependant, après de tels traitements, la surface de l'échantillon finit par être polluée par du carbone. Après une série d'expériences de douze heures, il est nécessaire de procéder à un nettoyage complet de la surface de l'échantillon.

Le nickel, comme le cuivre, a une structure cubique à faces centrées. Nous avons cherché à obtenir la structure de bandes selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin ΓX, ΓKX et ΓL en étudiant les électrons photoémis à la normale aux faces (100), (110) et (111) respectivement. Nous avons utilisé des réglages du monochromateur et de l'analyseur tels que la résolution de l'ensemble soit de 150 à 200 meV.

II - Structure de bandes

Nous avons montré que l'étude en photoémission à la normale aux trois faces de bas indices du cuivre nous avait permis d'obtenir expérimentalement la structure de bande de ce métal dans les trois directions ΓX, ΓKX et ΓL de la zone de Brillouin. Pour cela, nous avons utilisé un modèle à électrons indépendants (nous avons négligé les corrélations entre électrons), nous avons supposé qu'il était légitime de décomposer le processus de photoémission en trois étapes indépendantes les unes des autres et nous nous sommes fixés la dispersion de l'état final. Les résultats ainsi obtenus ont justifié à postériori ces approximations.

Dans le cas du nickel, l'interprétation des spectres de photoémission doit être à priori moins simple : la présence de

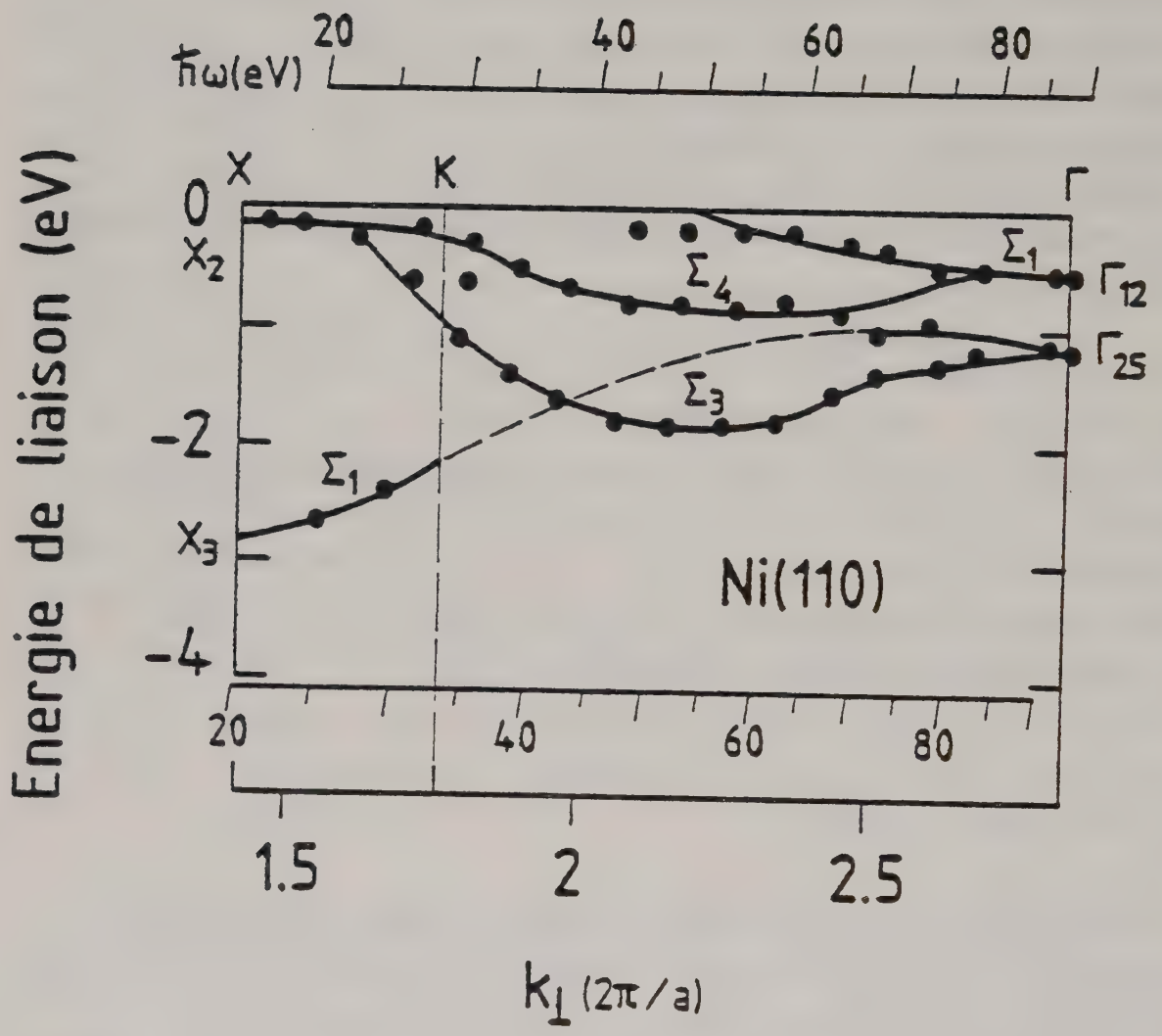


Figure III.1 - Structure de bande expérimentale du nickel selon la direction ΓKX.

trous dans la bande d implique en effet qu'il sera beaucoup moins justifié de négliger les corrélations entre électrons d. Cependant, les spectres de photoémission obtenus dans le domaine ultra-violet lointain (20 eV - 100 eV) présentent un certain nombre de pics, bien définis qui dispersent lorsqu'on fait varier l'énergie des photons incidents et dont l'intensité est fonction de la direction de polarisation du rayonnement. Cela nous a conduit à interpréter ces structures principales dans un modèle à électrons indépendants, en utilisant les mêmes hypothèses que pour le cuivre.

1°- Dispersion des bandes

Nous avons supposé que la relation de dispersion de l'état final était celle d'un électron libre :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E_o$$

et que le sommet de la parabole était confondu avec le point Γ_1 (bas de la bande s-p) observé expérimentalement sur les faces (100) et (111) du nickel à 8,5 eV du niveau de Fermi. Les structures de bandes ainsi obtenues en analysant les électrons photoémis à la normale aux faces (100) et (110) sont représentées ci-contre (figures III.1 et III.2). On peut remarquer que la gamme d'énergie de photons utilisés nous a permis d'obtenir expérimentalement, dans la direction X Γ X de la zone de Brillouin la symétrie prévue par rapport au point Γ. Cela justifie le choix de la valeur de E_o : un décalage en énergie de la parabole décrivant la dispersion de l'état final revient en effet à positionner différemment les points de haute symétrie (X, Γ, X) dans la structure de bandes tracée expérimentalement.

Sur la face (100), lorsque l'énergie de photons est supérieure à 75 eV environ, les structures ne dispersent plus (elles sont notées 0 sur la figure III.2). La position des deux pics présents dans tous ces spectres (0,6 eV et 1,2 eV du niveau de

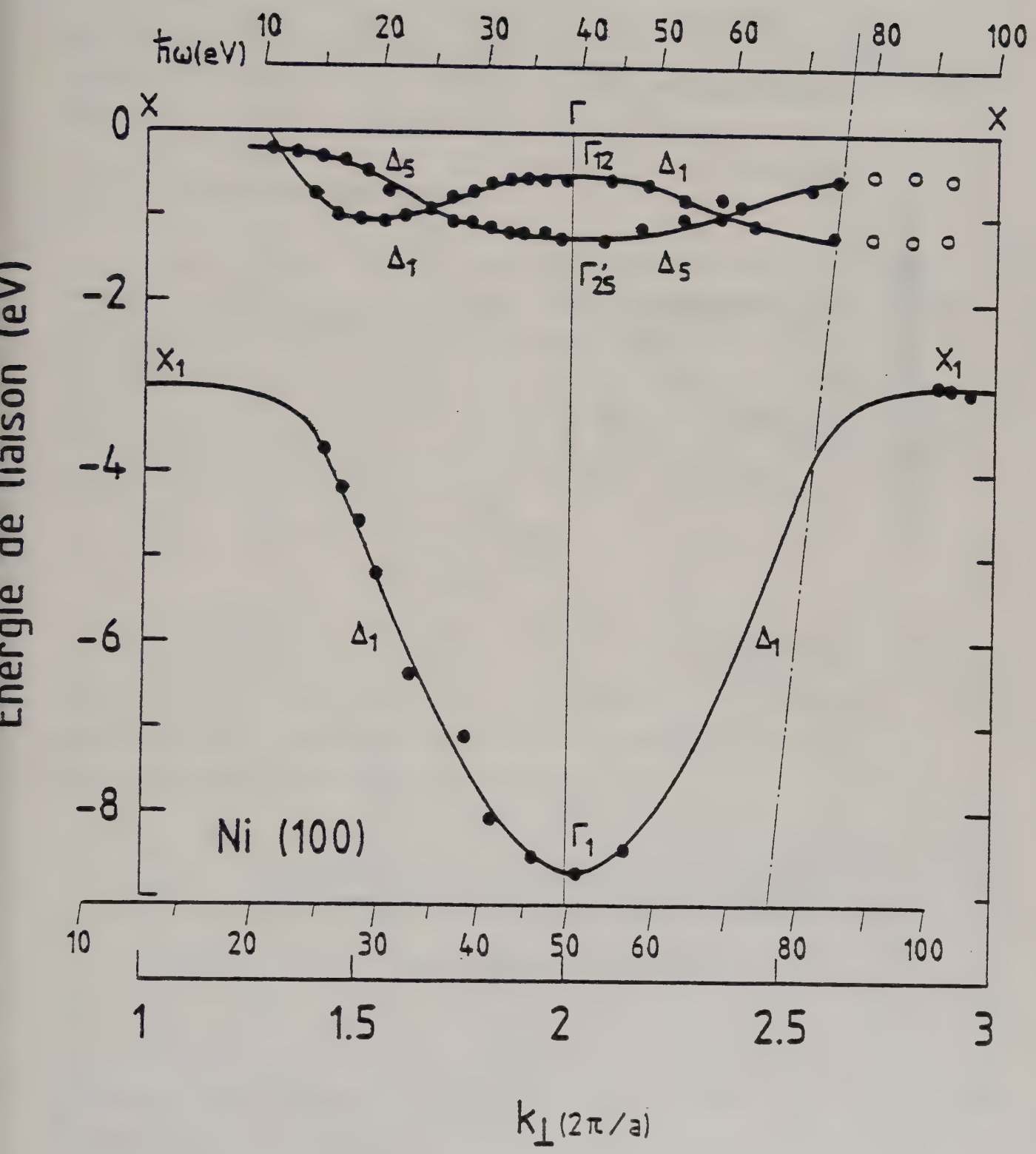


Figure III.2 - Structure de bande expérimentale du nickel selon la direction ΓX.

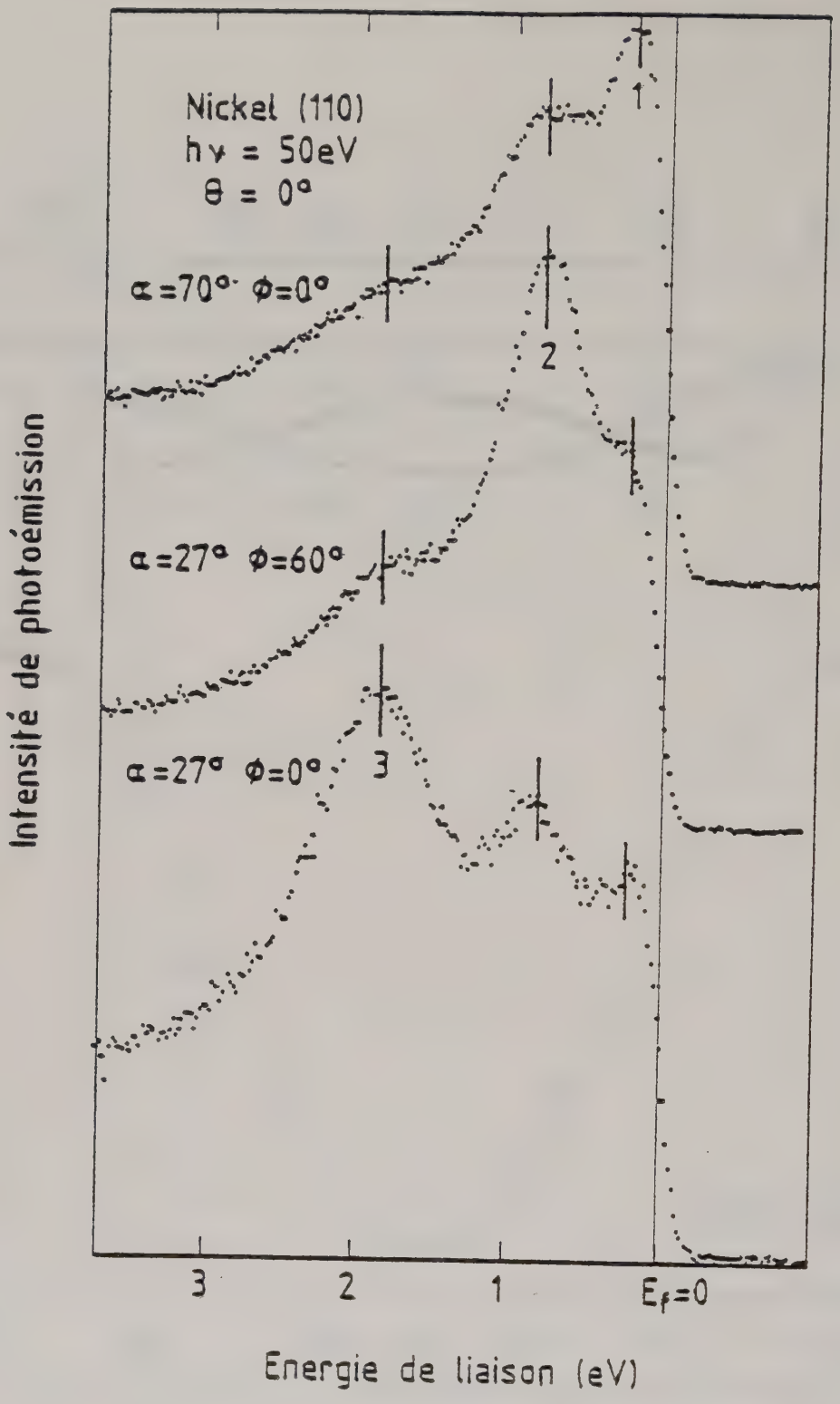


Figure III.3 - Influence des conditions de polarisation de la lumière sur les intensités relatives des pics de photoémission du nickel (110).

Fermi) semble indiquer qu'ils proviennent des maxima de densité d'états en Γ_{12} et Γ'_{25}. Le même résultat a été obtenu sur le cuivre dans des conditions similaires / 2 /. Pour des énergies de photons élevées ($h\nu \sim 100$ eV) on observe également le maximum de densité d'états correspondant au point X_1.

2°- Effets de polarisation

Sur la face (110), nous avons étudié en photoémission normale l'influence de la direction de polarisation du rayonnement incident sur l'intensité des pics observés (figure III.3). L'angle α est l'angle d'incidence de la lumière, l'angle ϕ, l'angle que fait l'axe (001) du cristal avec le plan d'incidence. Si on suppose qu'à 50 eV, le taux de polarisation de la lumière qui arrive sur l'échantillon est de 50 % :

$$\tau = \frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{//} + I_{\perp}}$$

où $I_{//}$ représente l'intensité lumineuse polarisée dans le plan de l'anneau ACO (qui est aussi le plan d'incidence de la lumière), on a, dans les trois situations représentées sur la figure III.3, des intensités lumineuses polarisées parallèlement aux axes cristallographiques réparties comme suit :

	$I_{//}$ axe (110)	$I_{//}$ axe $(1\bar{1}0)$	$I_{//}$ axe (001)
$\alpha = 70°$ $\phi = 0°$	66 %	25 %	9 %
$\alpha = 27°$ $\phi = 60°$	15 %	51 %	34 %
$\alpha = 27°$ $\phi = 0°$	15 %	25 %	60 %
Symétrie de l'état initial excité	Σ_1	Σ_4	Σ_3

Les intensités relatives des trois structures observées varient avec la direction de polarisation du rayonnement. On peut donc associer à chaque état initial responsable de la transition observée une symétrie donnée (voir Tableau II.2). La transition notée 1 (à 0,2 eV du niveau de Fermi) correspond à un état initial de symétrie Σ_1, celle notée 2 (à 0,85 eV du niveau de Fermi) à un état initial de symétrie Σ_4, et la troisième, notée 3 (à 1,9 eV du niveau de Fermi) à un état initial de symétrie Σ_3.

Des résultats analogues obtenus pour les différentes énergies de photons et sur les faces (110) et (100) nous ont permis de déterminer la symétrie des différentes bandes observées. Elles sont indiquées sur les figures III.1 et III.2.

3°- Comparaison structure de bandes expérimentale - structure de bandes calculée

Nous avons comparé tout d'abord les résultats obtenus par les auteurs suivants :

a) Wakoh et Yamashita / 16 / utilisent un potentiel qui est la somme du potentiel de Chodorow d'une configuration $(3d^9)$ et de celui dû à $(4s^1)$. Ils introduisent ensuite deux paramètres ajustables en supposant que le potentiel pour les états 1 = 0 et 1 est obtenu en ajoutant un potentiel constant à celui qui correspond aux états 1 = 2, et que le potentiel pour un état de spin minoritaire est déduit de celui d'un état de spin majoritaire en ajoutant un potentiel constant. Ces deux paramètres sont déterminés en imposant à ce potentiel effectif de satisfaire les conditions suivantes : le nombre total d'électrons s et d doit être égal à 10, et le moment magnétique du nickel doit valoir 0,6 magnétons de Bohr. Ils appliquent ensuite la méthode des fonctions de Green (ou méthode KKR) pour calculer les énergies d'états à un électron aux points de haute symétrie de la zone de Brillouin. Ils obtiennent ensuite les relations de dispersion E(k) le long de la zone de Brillouin en adoptant la méthode

d'interpolation développée par Slater et Koster / 17 /. Leurs résultats permettent de rendre compte raisonnablement des résultats expérimentaux obtenus alors sur la surface de Fermi du nickel.

b) Moruzzi et al. / 18 / ont calculé les structures de bandes de nombreux métaux au moyen d'une méthode KKR auto-cohérente dans l'approximation du muffin-tin. Ils utilisent le potentiel d'échange et corrélation de von Barth et Hedin / 19 /. Dans le cas du nickel, ils présentent les résultats obtenus en tenant compte de la polarisation de spin, ainsi que ceux obtenus par un calcul non magnétique. Le calcul qui tient compte de la polarisation de spin confirme bien l'existence du ferromagnétisme du nickel (ainsi que du cobalt et du fer) puisque l'énergie totale de l'état ferromagnétique ainsi calculée est inférieure à celle de l'état paramagnétique.

c) Wang et Callaway / 20 / comparent les résultats obtenus sur le nickel par une méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques auto-cohérente en utilisant deux potentiels différents : soit le potentiel d'échange et corrélation traité dans l'approximation de Kohn-Sham-Gaspar / 21 /, soit le potentiel d'échange et corrélation tenant compte de la polarisation de spin de von Barth et Hedin / 19 / (utilisé également par Moruzzi et al. / 18 /). Les résultats correspondant à ces deux cas ne sont pas très différents. Cependant, le potentiel de von Barth et Hedin conduirait à des valeurs du moment magnétique et du dédoublement d'échange plus proches des valeurs expérimentales.

d) Anderson et al. / 22 / calculent la structure électronique du nickel par une méthode A.P.W. (Augmented Plane Waves) auto-cohérente tenant compte de la polarisation de spin. Comme Wang et Callaway ils testent différentes formes du potentiel d'échange et corrélation et concluent de la même façon : un accord relativement meilleur avec les résultats expérimentaux (moment magnétique, surface de Fermi) est obtenue en utilisant le potentiel de von Barth et Hedin / 19 /. Ils montrent également

	1 Wakoh et Yamoshita		2 Moruzzi et al.			3 Wang et Callaway potentiel K.S.G.		3 Wang et Callaway potentiel V.B.H.		4 Anderson et al. potentiel V.B.H.		Résultats expérimentaux
	spin ↑	spin ↓	para.	ferro spin ↑	ferro spin ↓	spin ↑	spin ↓	spin ↑	spin ↓	spin ↑	spin ↓	
Γ_1	-8.5	-7.78	-8.89	-9.05	-9.03	-9.08	-9.22	-8.90	-8.95	-9.60	-9.27	-8.5 ± 0.5 a,b,c
Γ'_{25}	-2.41	-1.69	-1.97	-2.43	-1.83	-2.52	-1.77	-2.31	-1.76	-2.48	-1.70	-1.2 ± 0.1 a,b,c
Γ_{12}	-1.28	-0.56	-0.84	-1.34	-0.69	-1.39	-0.63	-1.19	-0.64	-1.3	-0.6	-0.6 ± 0.1 a,b,c
X_1	-4.84	-4.12	-4.70	-5.05	-4.66	-4.67	-4.22	-4.47	-4.13	-5.07	-4.43	-3.0 ± 0.3 a
X_3	-4.04	-3.32	-3.90	-4.31	-3.80	-4.24	-3.62	-4.03	-3.58	-4.1	-3.6	-2.8 ± 0.2 b
X_2	-0.53	+0.19	-0.08	-0.58	+0.09	-0.67	+0.13	-0.47	+0.10	-0.4	+0.11	-0.1 ± 0.1 b
X_5	-0.26	+°.46	+0.19	-0.32	+0.36	-0.51	+0.36	-0.30	+0.33	-0.49	+0.38	
K_1	-4.15	-3.43	-3.91	-4.28	-3.86	-4.03	-3.55	-3.84	-3.47	-4.02	-3.5	
K_1	-3.74	-3.02	-3.42	-3.82	-3.36	-3.86	-3.30	-3.66	-3.24	-3.6	-3.1	-2.2 ± 0.2 b
K_3	-1.73	-1.01	-1.64	-2.06	-1.56	-2.23	-1.64	-2.02	-1.58	-2.0	-1.4	-0.8 ± 0.1 b
K_4	-1.18	-0.46	-0.69	-1.18	-0.54	-1.23	-0.48	-1.04	-0.49	-1.15	-0.45	-0.25 ± 0.1 b
K_2	-0.58	+0.14	-0.09	-0.59	+0.08	-0.77	+0.09	-0.56	+0.06	-0.45	+0.1	
L_1	-4.72	-4.00	-4.55	-4.89	-4.53	-4.98	-4.59	-4.78	-4.47	-4.9	-4.4	-3.9 ± 0.2 c
L_3	-2.49	-1.77	-2.07	-2.53	-1.93	-2.52	-1.82	-2.32	-1.81	-2.57	-1.80	-1.4 ± 0.1 c
L'_2	-0.37	+0.35	-0.22	-0.38	-0.37	-0.57	-0.71	-0.38	-0.43	-0.86	-0.51	
L_3	-0.54	+0.18	-0.03	-0.53	+0.14	-0.68	+0.16	-0.47	+0.13	-0.69	+0.17	-0.1 ± 0.1 c

a : déterminé à partir de l'étude de la face (100)
b : déterminé à partir de l'étude de la face (110)
c : déterminé à partir de l'étude de la face (111)

TABLEAU III.1 - Position des niveaux d'énergie des états à un électron aux points de haute symétrie de la zone de Brillouin, en électron-volts par rapport au niveau de Fermi.

que la prise en compte des effets relativistes inverse l'ordre des niveaux d'énergie des états L_3 et L'_2 près du niveau de Fermi et que les résultats qu'ils obtiennent sont cohérents avec les mesures de photoémission angulaire à basse énergie de Eastman et al. / 23 /.

Les résultats obtenus par ces différents auteurs concernant les points de haute symétrie de la zone de Brillouin sont reportés ci-contre (Tableau III.1). Si les résultats obtenus sont parfois différents (position relative des points L_3 et L'_2, valeur du dédoublement d'échange) il existe cependant un accord relatif entre tous ces auteurs quant à la position des niveaux d'énergie d'états à un électron. Par contre, les valeurs que nous avons obtenues expérimentalement (elles sont reportées sur le Tableau III.1) sont toutes nettement inférieures aux valeurs calculées : par exemple, pour le point Γ, l'expérience donne respectivement Γ'_{25} et Γ_{12} à 1,2 eV et 0,6 eV du niveau de Fermi, à 0,1 eV près. Le dédoublement d'échange n'étant pas résolu expérimentalement, ces valeurs sont à comparer à la valeur moyenne calculée pour les spins majoritaires et minoritaires soit pour Γ'_{25}, 2,14 eV à 2,03 eV du niveau de Fermi et pour Γ_{12}, 0,91 eV à 1,01 eV du niveau de Fermi, selon les auteurs.

Nous avons reproduit, figure III.4, la structure de bandes calculée par Wang et Callaway / 20 / à partir du potentiel d'échange et corrélations de Kohn-Sham-Gaspar / 21 /.

Sur la figure III.5, nous avons comparé les dispersions des bandes calculées et expérimentales.

Afin d'éviter une trop grande surcharge de la figure, nous n'avons pas reporté les dédoublements d'échanges calculés : pour une bande d'une symétrie donnée nous avons tracé :

$$< E > = f(k)$$

où

$$< E > = \frac{E(k)\uparrow + E(k)\downarrow}{2}$$

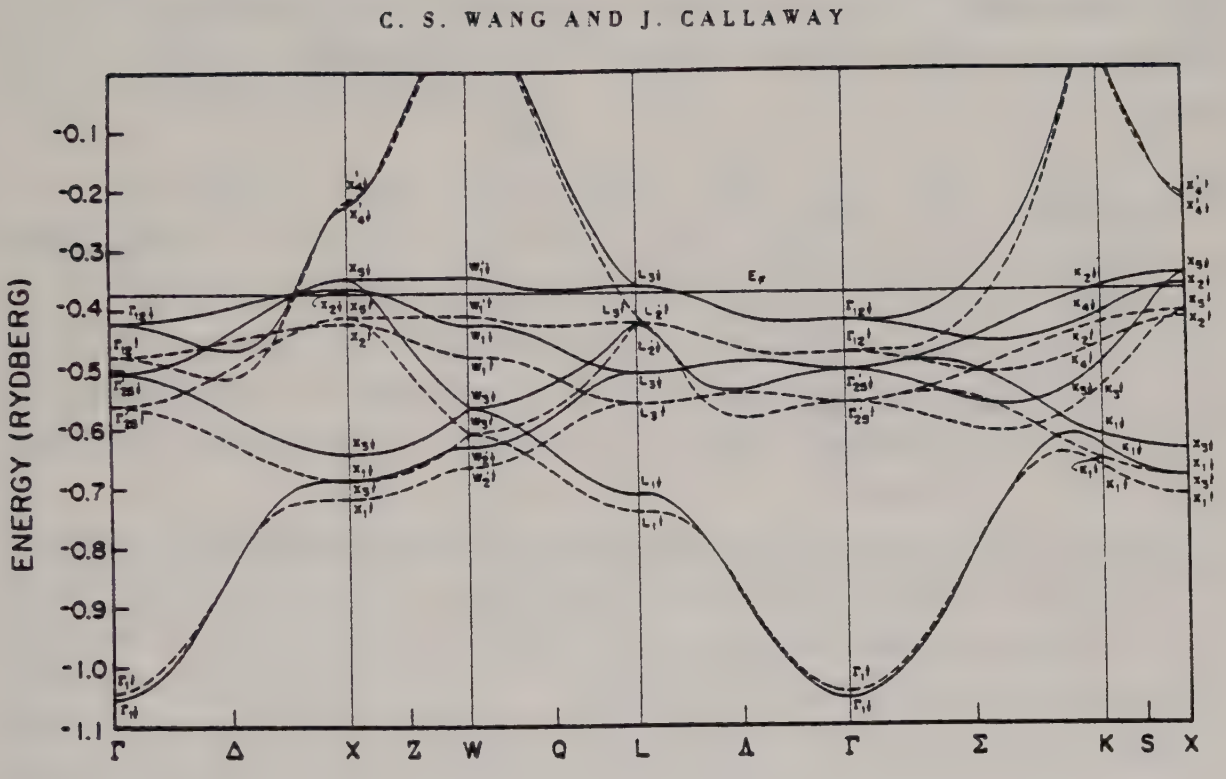


Figure III.4 - d'après Wang et Callaway (référence / 20 /).
Bandes d'énergie du nickel selon plusieurs directions de haute symétrie, calculées à partir du potentiel de Kohn-Sham. Les spins majoritaires sont représentés par un trait interrompu, les spins minoritaires par un trait plein.

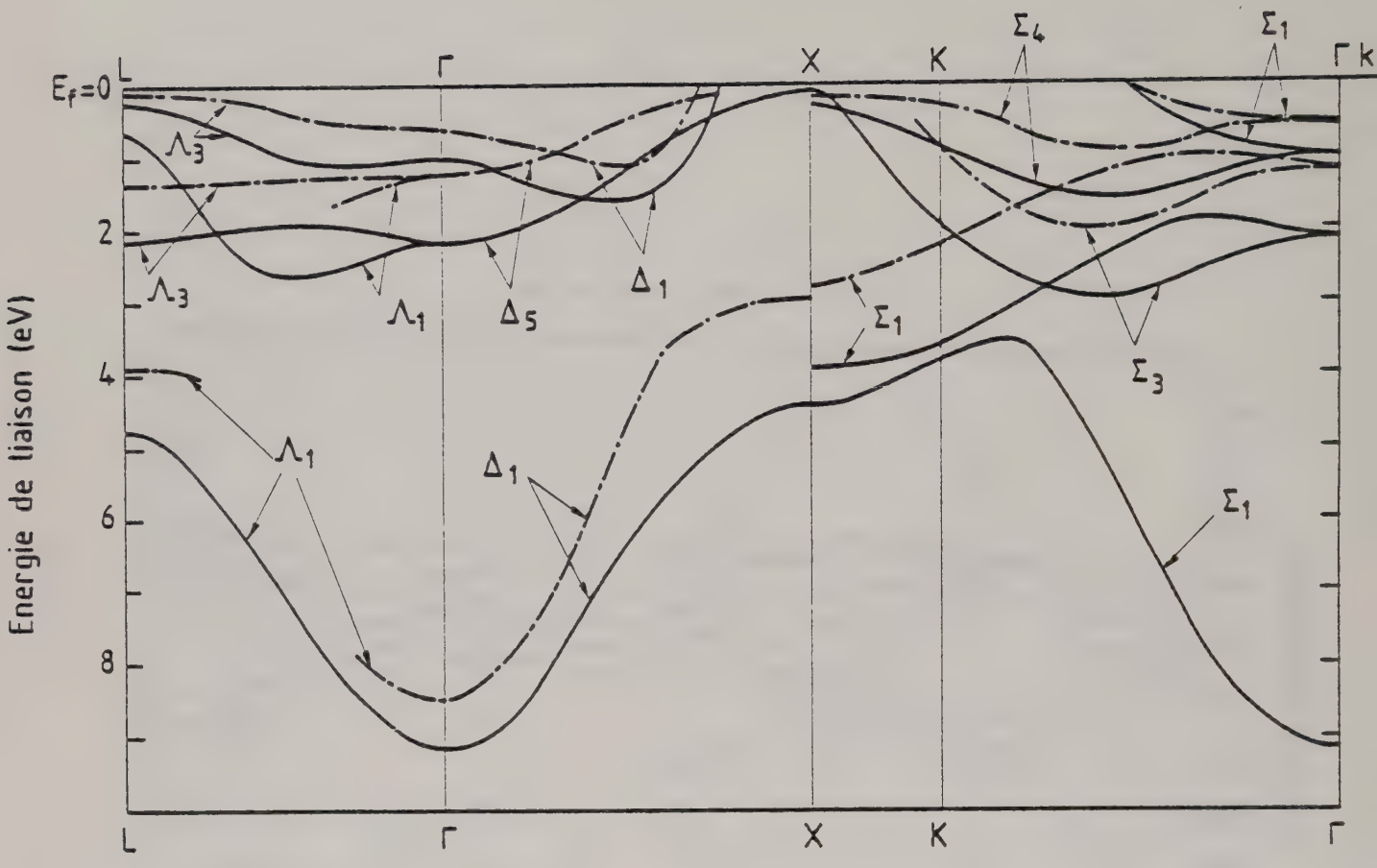


Figure III.5 - Comparaison entre les structures de bande calculée (Wang et Callaway / 20 /) et expérimentale. Le trait plein représente la structure de bande calculée, moyennée pour les états de spin majoritaire et minoritaire

$$\left(< E(k) > = \frac{E(k) \uparrow + E(k) \downarrow}{2} \right)$$

Les traits interrompus représente les bandes tracées à partir de l'expérience, en interprétant les spectres dans le cadre du modèle à trois étapes.

Le calcul pris en compte est toujours celui de Wang et Callaway / 20 / utilisant le potentiel de Kohn-Sham-Gaspar / 21 /. Les dispersions des bandes déterminées expérimentalement sont représentées par les traits interrompus (—.—.—). On a indiqué chaque fois la symétrie des bandes. Comme cela a été dit plus haut, l'accord entre les résultats du calcul et ceux de l'expérience n'est pas bon. Cependant, l'allure générale de la dispersion de chaque bande est à peu près reproduite : les structures de bandes expérimentales et calculées semblant presque homothétiques l'une de l'autre.

Ces résultats sont par contre tout à fait comparables à ceux obtenus avec des photons de plus basse énergie (6 eV < $h\nu$ < 30 eV) par Himpsel et al. / 24 / sur les faces (100) et (111) du nickel. Il se confirme donc que la largeur de bande d expérimentale est inférieure à la largeur prévue par le calcul. Cela avait également été observé en photoémission X / 25 /.

Il semble donc que si la dispersion des pics obtenue en photoémission à la normale et les effets de polarisation incitent à une interprétation des spectres dans un modèle à électrons indépendants, les résultats obtenus en utilisant ce modèle ne sont pas, quantitativement, en bon accord avec les différents calculs de structure de bandes.

III - SATELLITE ET RÉSONANCE

Différentes mesures d'E.S.C.A. (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) avaient montré que les raies obtenues sur des échantillons de nickel étaient accompagnées d'une structure satellite, à 5 eV environ de la raie principale. Baer et al. / 26 / observant un satellite à 5,5 eV des raies 2p 1/2 et 2p 3/2 ainsi que de la bande de valence, attribuent cette perte d'énergie discrète à un plasmon de surface. Hüfner et Wertheim / 27 / en 1975, montrent qu'un satellite est associé à toutes

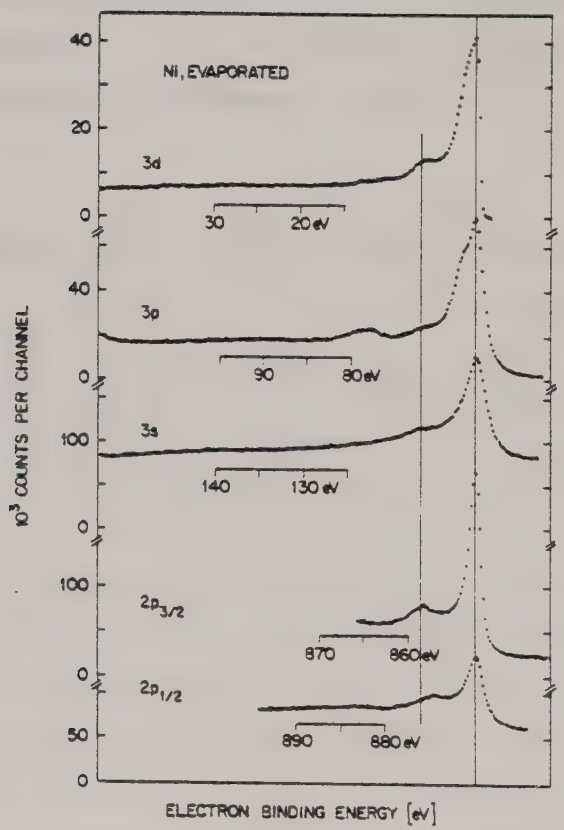


Figure III.6 - d'après Hüfner et Wertheim (référence / 27 /).
Spectres XPS de nickel. Les spectres ont été disposés de façon à aligner les raies principales.

les raies du nickel (figure III.6) et suggèrent que ce pic additionnel est dû à la création d'un trou dans les états 3d en même temps que la photoémission de l'électron de coeur.

On peut s'attendre en effet à un fort couplage entre le trou créé dans un niveau de coeur et la bande de conduction puisque les spectres des niveaux de coeur du nickel présentent une forte assymétrie / 29 /. Cette diffusion d'un électron d par le trou créé serait favorisée dans le nickel du fait de la forte densité d'états d au niveau de Fermi. Si l'électron d diffusé provient de l'ion sur lequel le trou de coeur a été créé, on a un état final à deux trous dont l'énergie serait environ 6 eV plus faible que celle d'un état à un trou. Une autre particularité du nickel qui rend possible l'observation de cet état final à deux trous est la faible largeur de la bande d, ce qui signifie une grande localisation des électrons d.

En étudiant une face (100) de nickel en photoémission ultra-violette, Guillot et al. / 28 / ont obtenu une forte résonance du satellite à 6 eV de la bande de valence, lorsque l'énergie des photons est celle qui correspond à l'excitation des électrons 3p (figure III.7). Confirmant l'interprétation de Hüfner et Wertheim / 27 / sur l'origine du satellite, la résonance est interprétée comme étant due à l'auto-ionisation d'une configuration atomique excitée quasi-discrète en un continuum d'excitations laissant deux trous dans la bande d. Le nickel solide ayant 9,4 électrons 3d, on peut le représenter schématiquement comme une superposition de configurations atomiques $3d^9 4s$ et $3d^{10}$, la première étant responsable de la résonance :

$$3p^6\ 3d^9\ 4s + h\nu \rightarrow 3p^5\ 3d^{10}\ 4s \rightarrow 3p^6\ 3d^8\ 4s + e^-$$

Cette interaction de type Fano / 30 /, fréquemment observée dans les atomes et les molécules serait, dans le nickel, due au caractère localisé des électrons 3d. Alors que Penn / 31 /, puis Davis et Feldkamp / 32 / ont montré que dans le

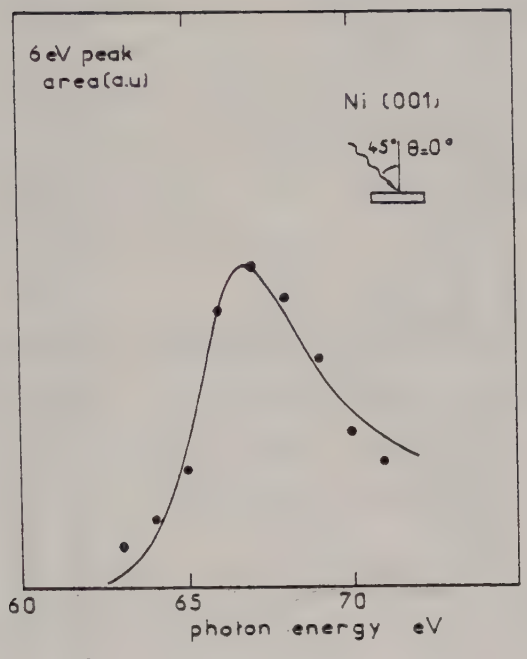


Figure III.7 - d'après C. Guillot et al. (référence / 28 /).
Aire du pic satellite de la bande de valence en fonction de l'énergie des photons (points expérimentaux). Le trait plein est un profil de résonance Fano.

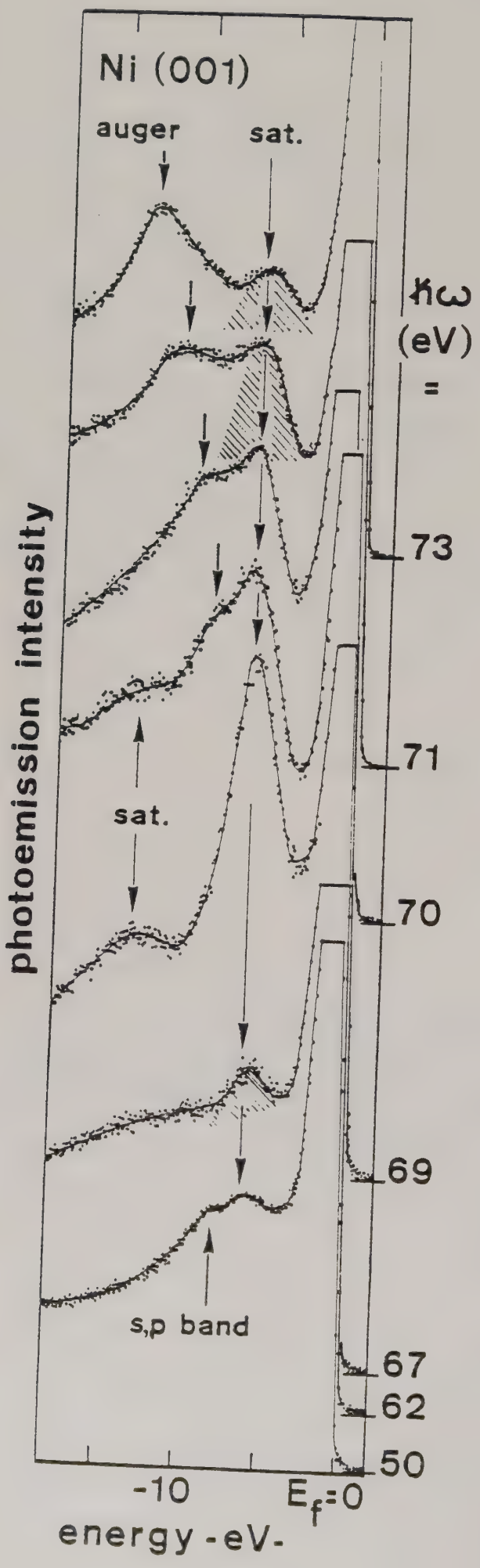


Figure III.8 - Spectres de photoémission du nickel au voisinage du seuil d'excitation des électrons 3p (67 eV) obtenus à la normale à une face (100). On observe le premier satellite (∿ 6 eV du niveau de Fermi), le deuxième satellite (∿ 13 eV du niveau de Fermi), le pic Auger à énergie cinétique constante (les spectres sont disposés de façon à aligner les niveaux de Fermi) et le pic correspondant à l'émission de la bande s-p.

modèle de Hubbard, l'effet des corrélations entre électrons d était de créer un pic satellite correspondant à l'excitation d'une paire de trous liés, différents auteurs / 33 / ont proposé une interprétation du satellite de la bande de valence et de sa résonance observés sur la face (100) du nickel dans un modèle à électrons indépendants : l'origine de l'émission à énergie de liaison constante proviendrait de la bande Δ_1 de faible énergie, plate au voisinage du point X_1 (voir figure III.4) et la résonance, pour une énergie de photons voisine de 66 eV serait due à un effet d'état final, qui, pour cette énergie, serait proche d'un bord de zone de Brillouin.

Nous avons confirmé l'interprétation de Guillot et al. / 28 / en étudiant les autres faces du nickel : les limites de zone de Brillouin ne sont pas atteintes pour les mêmes énergies de photons sur les différentes faces du nickel.

Les résultats obtenus à la normale aux faces (100), (111) et (110) au voisinage du seuil d'excitation des niveaux 3p ($h\nu$ = 67 eV) sont représentés sur les figures III.8, III.9 et III.10.

Plusieurs remarques s'imposent :

- le satellite à 6 eV du niveau de Fermi est observé sur ces trois faces.
- un maximum d'intensité de ce satellite est toujours obtenu pour une énergie de photons de 67 eV (les courbes sont normalisées à l'intensité d'émission de la bande de valence).
- pour certaines énergies de photons on observe clairement, à côté du satellite, un pic correspondant à l'émission d'électrons de la bande s-p (Δ_1 sur la face (100) et Λ_1 sur la face (111).

Ceci permet d'éliminer l'interprétation du satellite et de la résonance dans le modèle à électrons indépendants.

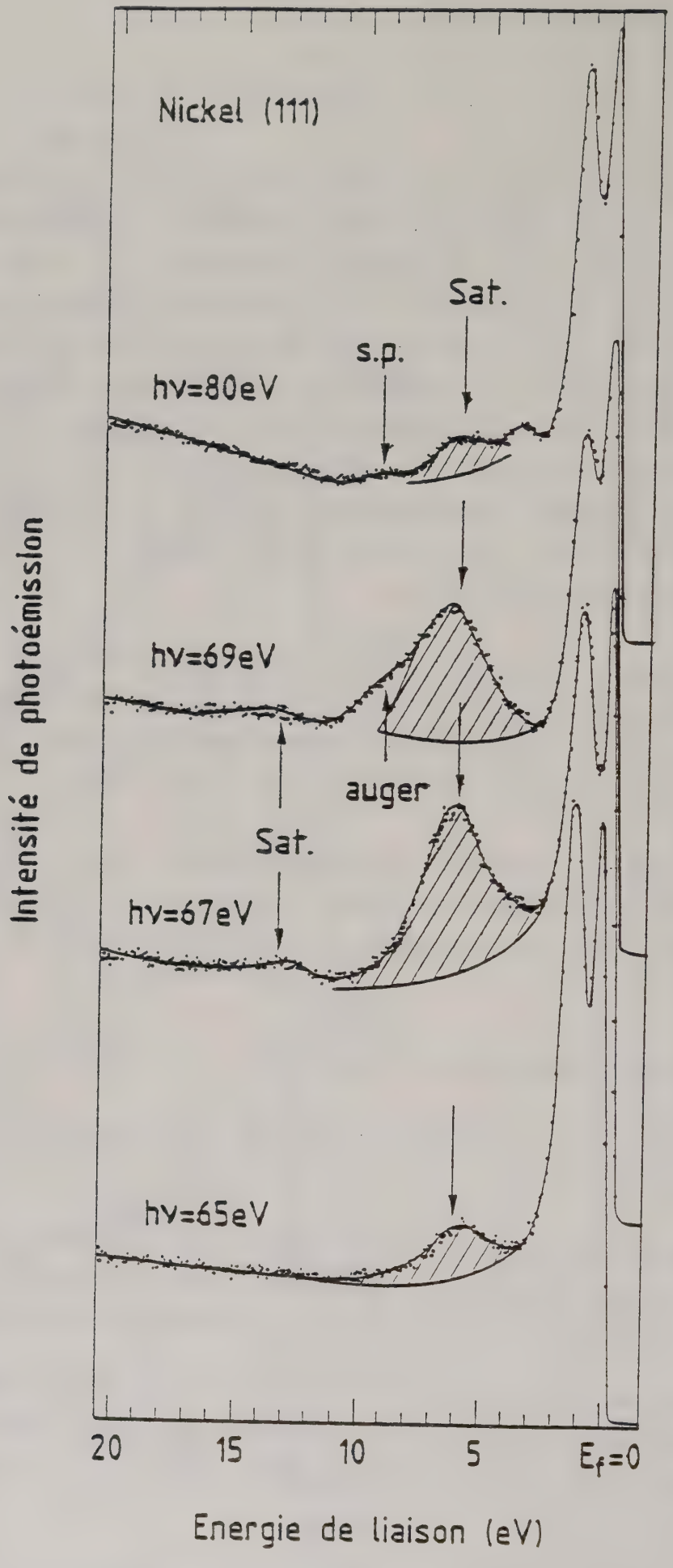


Figure III.9 - Spectres obtenus à la normale à une face (111) de nickel.

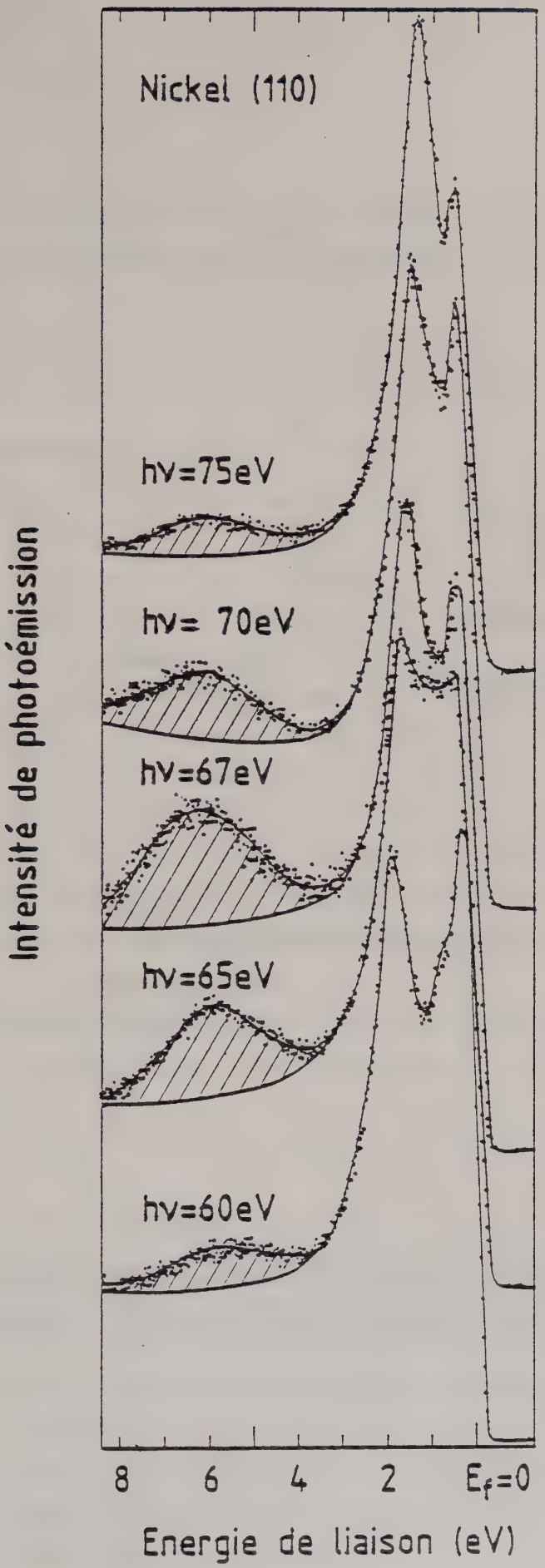


Figure III.10 - Spectres obtenus à la normale à une face (110) de nickel.

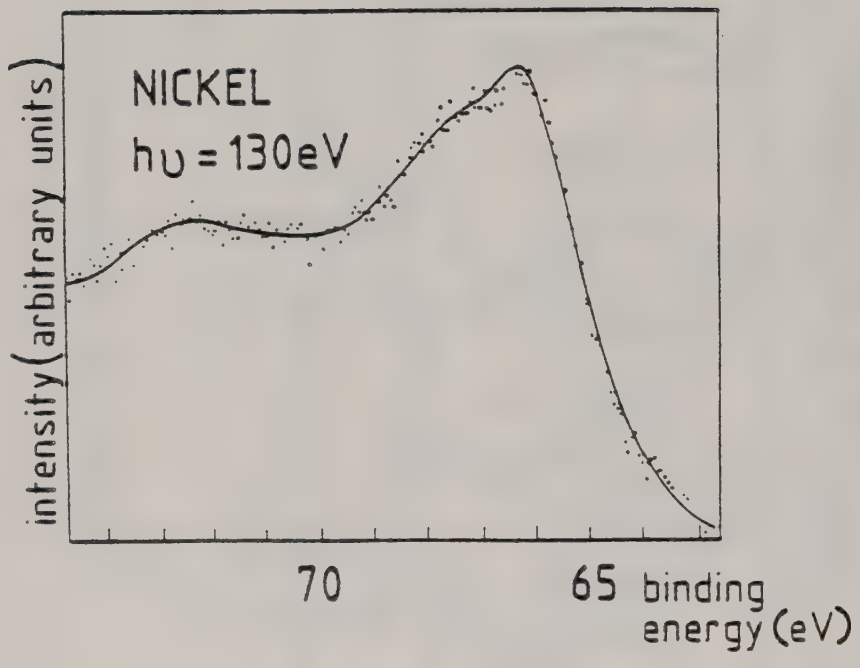


Figure III.11 - Pic de photoémission des électrons 3p du nickel. L'énergie de liaison est mesurée par rapport au niveau de Fermi.

Ainsi, utilisant une image atomique, on peut décrire le processus de photoémission correspondant au pic principal par :

$$3p^6\ 3d^n\ 4s + h\nu \rightarrow 3p^6\ 3d^{n-1}\ 4s + e^-$$

et celui correspondant au satellite par

$$3p^6\ 3d^n\ 4s + h\nu \rightarrow 3p^6\ 3d^{n-2}\ 4s\ (nl) + e^-$$

l'électron (nl) étant un électron excité juste au dessus du niveau de Fermi. Les deux trous créés dans les niveaux 3d sur le même atome ont une énergie supérieure à celle de deux trous non corrélés du fait de l'interaction coulombienne intra-atomique. Cela explique l'existence du satellite à une énergie cinétique plus basse que le pic principal correspondant à la photoémission d'un électron de la bande de valence. Ce processus a une probabilité d'existence non négligeable du fait de la forte localisation des électrons 3d du nickel.

La résonance du satellite se produit pour l'énergie des photons qui correspond à la transition :

$$3p^6\ 3d^n\ 4s + h\nu \rightarrow 3p^5\ 3d^n\ 4s\ (nl)$$

En utilisant des photons d'énergie plus élevée ($h\nu$ = 130 eV) nous avons obtenu expérimentalement l'énergie de liaison des niveaux 3p le spectre obtenu est reproduit ci-contre (figure III.11). On résout le dédoublement des niveaux 3p dû au couplage spin-orbite et on obtient respectivement comme énergie de liaison des niveaux 3p 3/2 et 3p 1/2, 66,2 $\pm$ 0,5 eV et 67,4 $\pm$ 0,5 eV. C'est bien l'énergie des photons qui produisent la résonance du satellite, c'est-à-dire création de l'état atomique excité puis autoionisation :

$$3p^6\ 3d^n\ 4s + h\nu \rightarrow 3p^5\ 3d^n\ 4s\ (nl) \rightarrow 3p^6\ 3d^{n-2}\ 4s\ (nl) + e^-$$

On remarquera également (figures III.8 et III.9) que pour une énergie de photons supérieure à l'énergie d'excitation des niveaux 3p on observe, à énergie cinétique constante (indépendante de l'énergie des photons excitateurs) un pic correspondant à l'émission d'électrons par effet Auger.

Reprenant le même modèle, on décrira le processus Auger par :

- émission d'un électron 3p

$$3p^6\ 3d^n\ 4s + h\nu \rightarrow 3p^5\ 3d^n\ 4s + e^-$$

- puis effet Auger

$$3p^5\ 3d^n\ 4s \rightarrow 3p^6\ 3d^{n-2}\ 4s + e^-$$

On voit alors que pour l'énergie de photons qui correspond à la résonance du satellite, on ne peut pas distinguer le satellite du pic Auger qui sont alors confondus.

Une dernière observation que l'on peut faire au vu des résultats obtenus sur les différentes faces du nickel est qu'à la résonance, apparaît un deuxième satellite (figures III.8 et III.9) à 13 eV environ du niveau de Fermi. Ce satellite pourrait correspondre à un état final à trois trous dans la bande d.

En effet, G. Treglia et al. / 34 / ont montré en utilisant l'analogie d'alliage du modèle de Hubbard, qu'étant donnée l'importance des corrélations entre électrons 3d du nickel, on devait observer un premier satellite, relativement intense, correspondant à un état final à deux trous et un second satellite, beaucoup moins intense, correspondant à un état final à trois trous. Dans le modèle qu'ils utilisent, la distance entre le pic principal et le premier satellite serait de l'ordre de U et identique à la distance entre les deux satellites. Cela placerait le second satellite à 10 eV environ du niveau de Fermi, alors

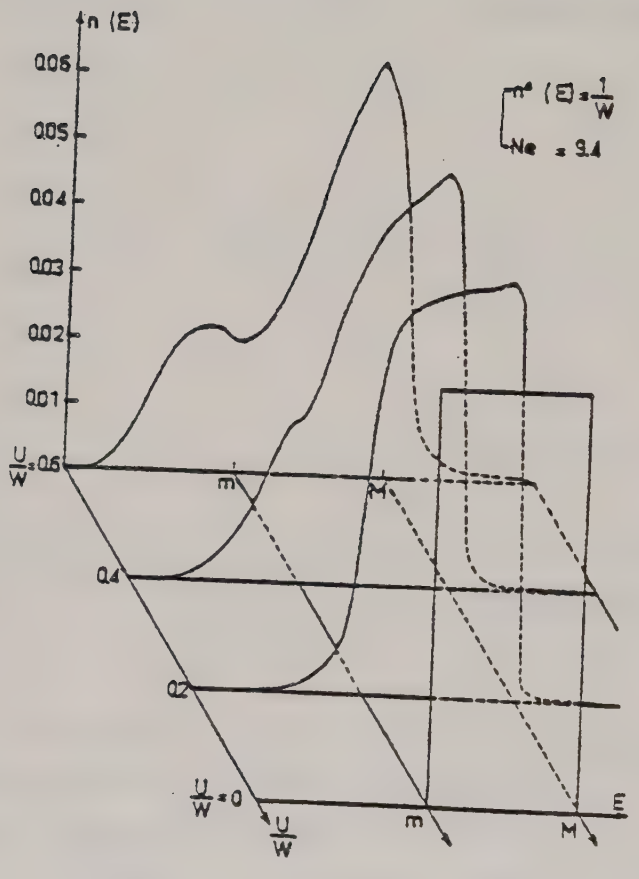


Figure III.12 - d'après Tréglia et al. (référence / 35 /).
Spectre à une particule pour une densité d'états rectangulaire (9,4 électrons) en fonction de l'énergie et de U/W.

qu'on l'observe à 13 eV. Cet écart peut être dû au fait qu'ils prennent une valeur constante pour U quelle que soit la configuration considérée, alors que U doit augmenter lorsque le nombre d'électrons d diminue. D'autre part, on ne peut pas déduire directement une valeur de U de la distance entre le pic principal et le satellite car cette distance n'est égale à U que dans la limite où U est très grand devant W (largeur de la bande d), ce qui n'est pas vrai dans le cas du nickel puisque U/W est de l'ordre de 0,5.

G. Treglia et al. / 35 / ont étudié l'effet des corrélations dans les métaux de transition. Ils utilisent, dans le modèle de Hubbard, une théorie de perturbation au second ordre par rapport au paramètre U/W. Ils montrent que les corrélations induisent une déformation du spectre à une particule : rétrécissement de la bande d et création d'un satellite. Le résultat qu'ils obtiennent en prenant un nombre d'électrons d égal à celui du nickel est représenté sur la figure III.12. L'allure des spectres de photoémission X est bien reproduite pour une valeur de U/W égale à 0,5. Ayant ainsi montré que le satellite et le rétrécissement de la bande d avaient la même origine (les corrélations de Coulomb entre électrons d), ils ont généralisé leur méthode au cas ferromagnétique / 36 / et calculé les modifications induites par les effets de corrélations sur les structures de bandes du fer, cobalt et nickel. Dans le cas du nickel, ils obtiennent un bon accord avec les résultats expérimentaux de Eastman et al. / 37 / pour une valeur de U de 2 eV. Les structures de bandes calculées pour U = 0 et U = 2 eV sont représentées ci-contre (figure III.13). Elles montrent bien que l'effet des corrélations est de déplacer les bandes d vers le niveau de Fermi, ce qui avait été observé expérimentalement. Cependant, l'intensité du satellite qu'ils calculent est trop forte et ils ne rendent pas compte de la résonance obtenue au seuil d'excitation des niveaux 3p.

Par contre, Penn / 31 / indique qu'il peut obtenir une position raisonnable du satellite (8 eV du niveau de Fermi) et

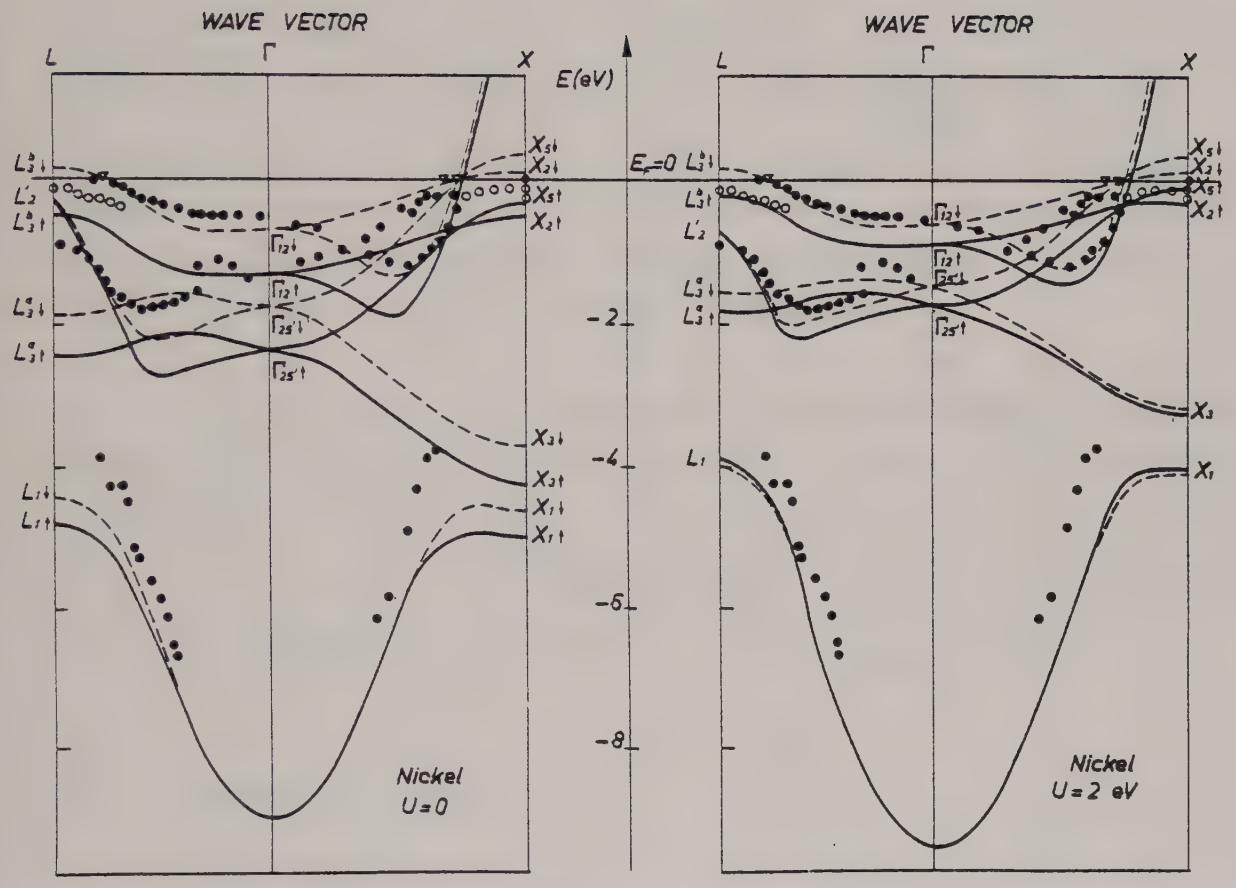


Figure III.13 - d'après Tréglia et al. (référence / 36 /).
Comparaison entre les structures de bandes

théorique ——— ↓ ——— ↑ et expérimentale • • • • ↓ o o o o ↑

du nickel pour U = 0 et U = 2 eV. Le calcul à un électron (U = 0) est celui de Moruzzi et al. (référence / 18 /), les points expérimentaux sont ceux de Eastman et Himpsel (référence / 37 /).

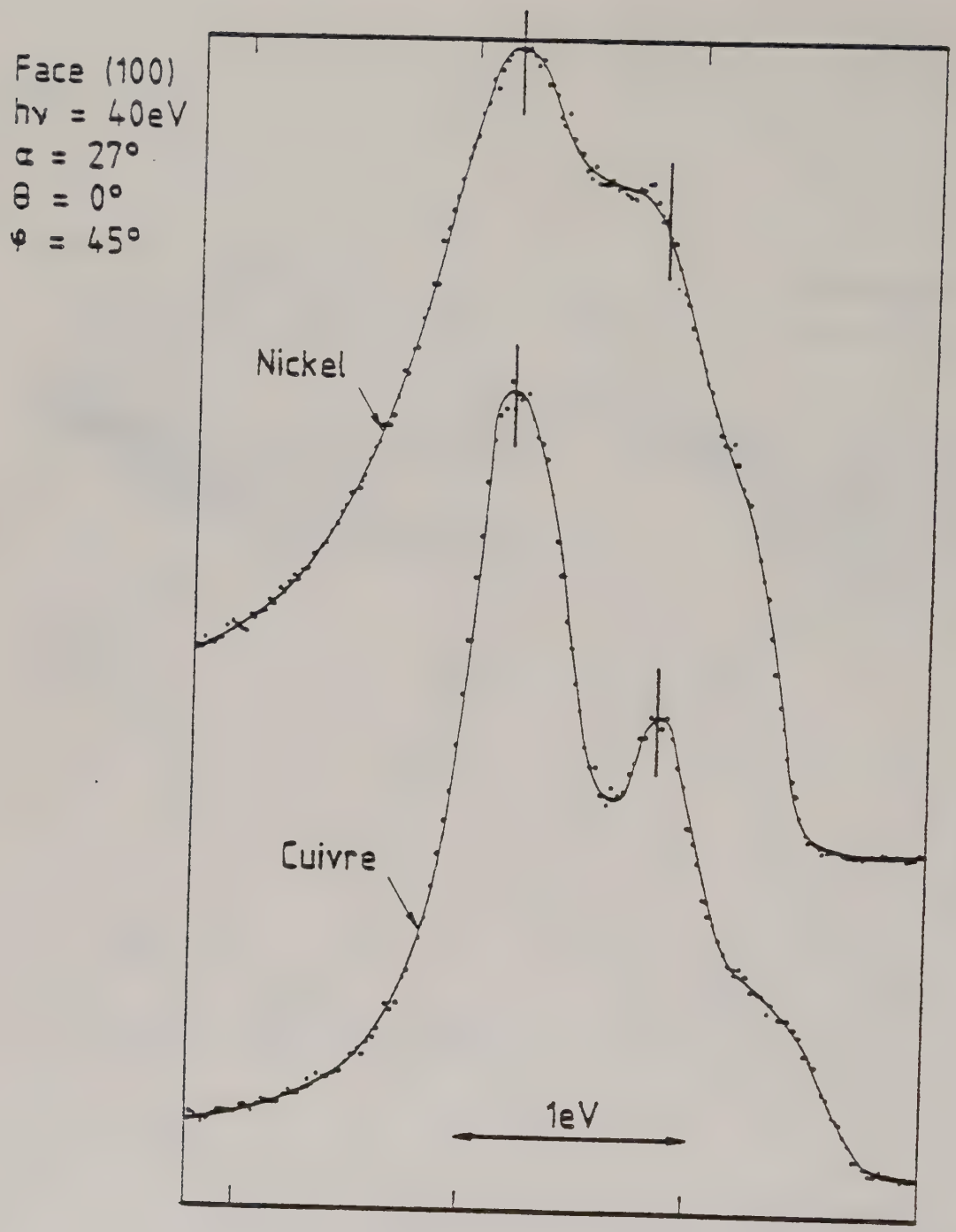


Figure III.13 bis - Comparaison entre les largeurs de raies mesurées sur le cuivre et le nickel, à la même énergie. Les courbes sont disposées de façon à aligner les pics principaux.

une intensité relative $I_{sat.}/I_{3d}$ à la résonance comparable à celle qui a été mesurée en prenant une valeur de U, paramètre de Hubbard, égale à 2 eV.

Le satellite et la résonance ne peuvent être observés que dans un métal à bande d incomplète, la diffusion d'un électron d vers un état vide s-p étant peu probable et ne devant pas donner lieu à des effets pointus du fait de la largeur de la bande s-p. Nous traiterons cette question dans le cinquième chapitre de cette thèse en analysant les résonances observées dans les différents métaux à bande d incomplète, le cobalt, le fer, le chrome et dans le nickel hydrogéné.

Nous avons donc montré que l'existence des corrélations entre électrons 3d du nickel, mise en évidence sans ambiguité à partir de l'étude du satellite et de sa résonance sur les trois faces de bas indices, permettait également de comprendre pourquoi la structure de bandes expérimentale ne correspondait pas à celle calculée dans un modèle à électrons indépendants.

IV - LARGEURS DE RAIES

En comparant des spectres de photoémission obtenus dans les mêmes conditions sur le cuivre et le nickel, on remarque tout de suite que les largeurs de raies expérimentales du nickel sont plus grandes que celles du cuivre. Les spectres qui sont reproduits ci-contre (figure III.13 bis) ont été obtenus avec des photons de 40 eV, ce qui correspond, dans les deux cas, approximativement au point Γ.

Pour évaluer la déformation des spectres induite par les corrélations, Treglia et al. / 36 / ont calculé la self-énergie Σ associée à une particule ; pour des valeurs de Σ petites, les parties réelle et imaginaire de la self-énergie donnent respectivement le déplacement et l'élargissement de la

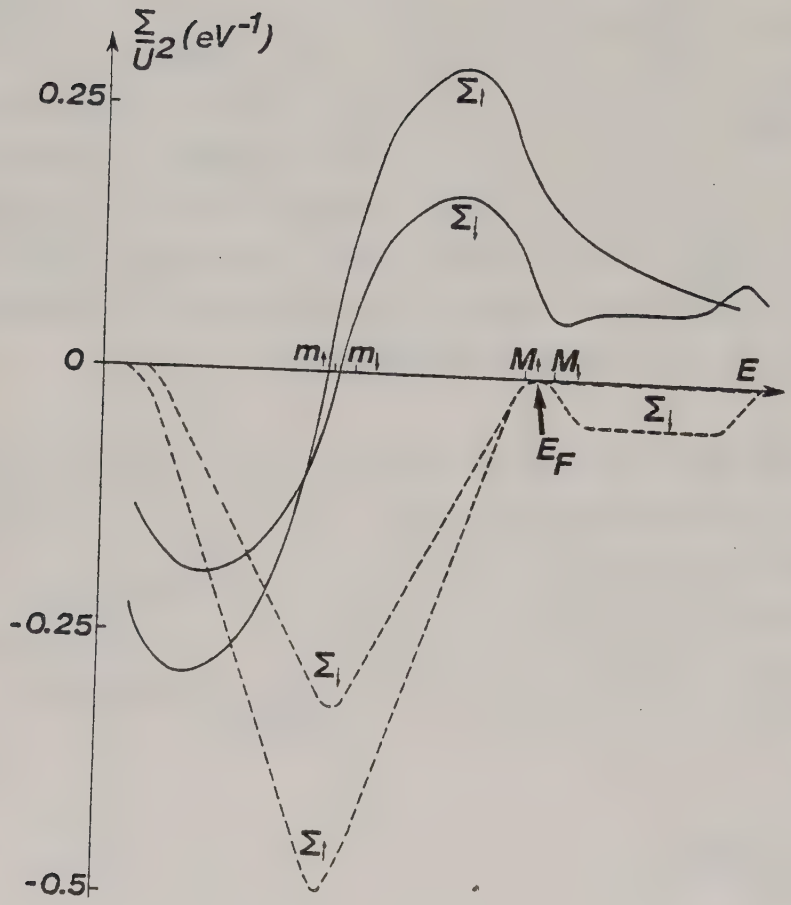


Figure III.14 - d'après Tréglia et al. (référence / 36 /).
Dépendance en énergie de la self-énergie calculée pour un remplissage de bande d égal à celui du nickel (9,4 électrons) ; —— Re $\Sigma(E)$; - - - Im $\Sigma(E)$.

raie correspondant à l'état initial considéré. La self-énergie calculée pour une bande d de 9,4 électrons (celle du nickel) est représentée ci-contre (figure III.14).

En photoémission angulaire, la largeur expérimentale d'une structure sera fonction :

- des temps de vie du trou créé et de l'électron excité,
- des vitesses de groupe de l'électron dans l'état initial et final,
- des résolutions angulaire et énergétique de l'appareillage utilisé.

En photoémission normale, si on ne tient tout d'abord pas compte des résolutions énergétique et angulaire de l'analyseur :

$$\Delta E = \Sigma_i \frac{v_f}{v_f - v_i} + \Sigma_f \frac{v_i}{v_f - v_i}$$

où Σ_i^{-1} et Σ_f^{-1} représentent le temps de vie du trou et de l'électron

v_i et v_f les vitesses de groupe de l'état initial et final.

On retrouve simplement ce résultat en représentant schématiquement le processus de photoémission et les temps de vie dans l'état initial et final / 38 / (figure III.15), ou, comme l'a montré D. Spanjaard / 39 / en repartant de l'expression du courant de photoémission :

$$I \alpha \left| \sum_n e^{i (k_i{}^z - k_f{}^{z*}) R_n{}^z} \right|^2$$

citée dans le paragraphe II.3.

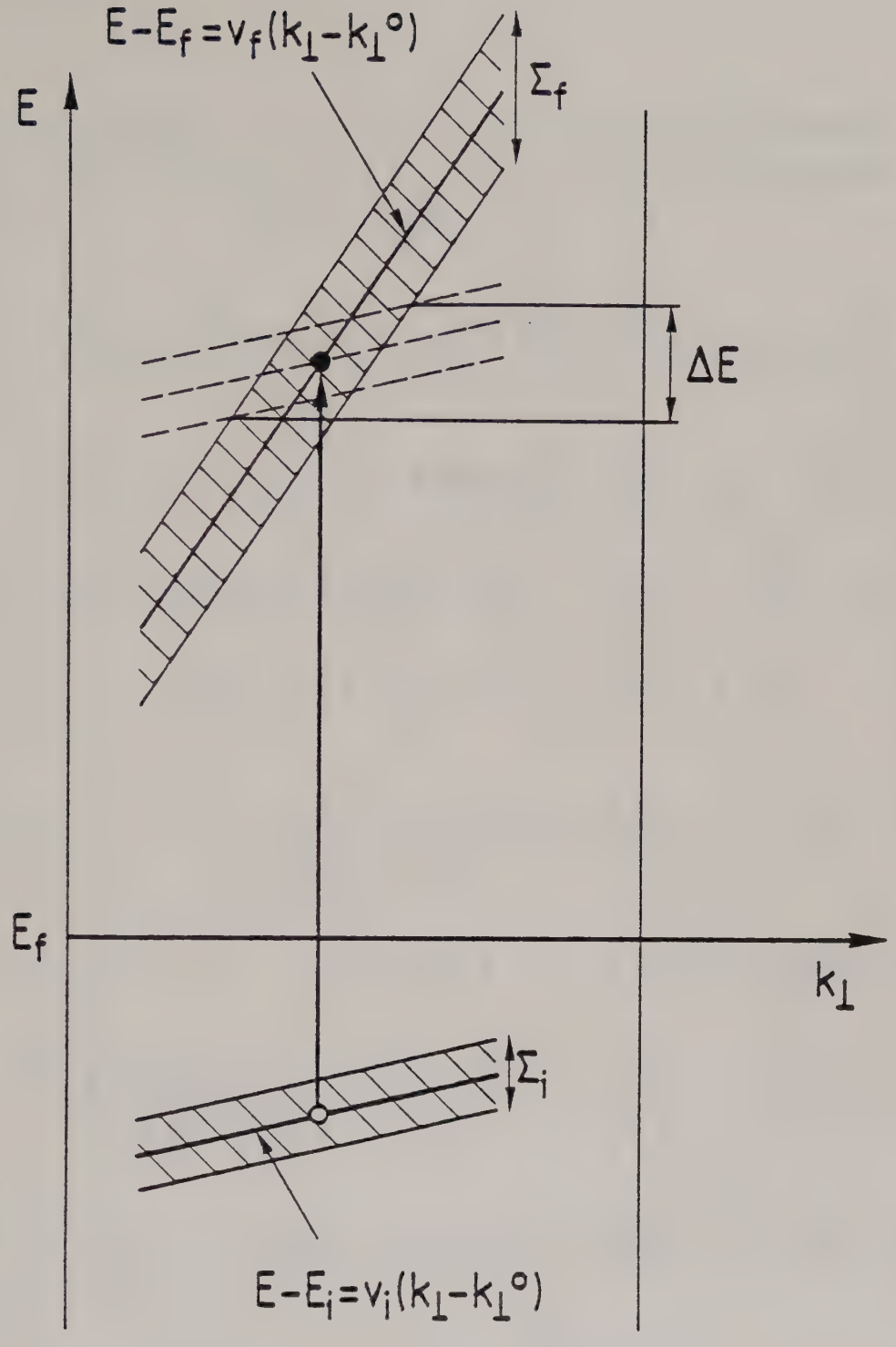


Figure III.15 - Diagramme schématique d'une structure de bande indiquant la largeur de la raie de photoémission (ΔE) correspondant à la transition entre un état initial de largeur Σ_i et un état final de largeur Σ_f, les vitesses de groupe étant respectivement V_i et V_f.

On a :

$$I \alpha \left| \frac{1}{1 - e^{ia\,(k_i^z - k_f^{z*})}} \right|^2$$

où a est la distance entre plans atomiques parallèles à la surface.

k_i^z et k_f^z étant complexes, on pose :

$$\Delta k = \mathrm{Re}\,(k_i^z - k_f^{z*}) = \mathrm{Re}\,k_i^z - \mathrm{Re}\,k_f^z$$

$$\frac{1}{l} = \mathrm{Im}\,(k_i^z - k_f^{z*}) = \mathrm{Im}\,k_i^z + \mathrm{Im}\,k_f^z$$

$$I \alpha \left| \frac{1}{1 - e^{ia\,\Delta k}\, e^{-a/l}} \right|^2$$

Si on suppose $\frac{a}{l} << 1$ et $a\,\Delta k << 1$

$$I \sim \frac{1}{a^2} \cdot \frac{1}{(\mathrm{Im}\,k_i^z + \mathrm{Im}\,k_f^z)^2 + (\mathrm{Re}\,k_i^z - \mathrm{Re}\,k_f^z)^2}$$

l'intensité au maximum du pic est alors :

$$I_{max} = \frac{1}{a^2} \cdot \frac{1}{(\mathrm{Im}\,k_i^z + \mathrm{Im}\,k_f^z)^2}$$

et la largeur à mi-hauteur sera obtenue lorsque

$$I = \frac{I_{max}}{2}$$

ce qui correspond à

$$\mathrm{Re}\,k_i^z - \mathrm{Re}\,k_f^z = \mathrm{Im}\,k_i^z + \mathrm{Im}\,k_f^z$$

Si on désigne par v_i et v_f les vitesses de groupe de l'électron dans l'état initial et final, perpendiculairement à la surface :

$$v_i = \frac{\partial E_i}{\partial k_i^z} \quad \text{et} \quad v_f = \frac{\partial E_f}{\partial k_f^z}$$

On a : $\quad \text{Im } k_i^z = \frac{\Sigma_i}{v_i} \quad \text{et} \quad \text{Im } k_f^z = \frac{\Sigma_f}{v_f}$

et d'autre part, en émission normale :

$$\Delta E_f = v_f \text{ Re } \Delta k_f^z \quad \text{et} \quad \Delta E_i = v_i \text{ Re } \Delta k_i^z$$

La conservation de l'énergie lors de la transition optique implique

$$\Delta E_f = \Delta E_i = \Delta E$$

Donc la condition :

$$\text{Re } k_i^z - \text{Re } k_f^z = \text{Im } k_i^z + \text{Im } k_f^z$$

s'écrit :

$$\frac{\Sigma_i}{v_i} + \frac{\Sigma_f}{v_f} = \text{Re } k_i^z - \text{Re } k_f^z$$

La transition correspondant au maximum de l'intensité d'émission se fait avec conservation de la composante réelle du vecteur d'onde ($\text{Re } k_{i,o}^z = \text{Re } k_{f,o}^z$).

Donc :

$$\frac{\Sigma_i}{v_i} + \frac{\Sigma_f}{v_f} = \text{Re } k_i^z - \text{Re } k_{i,o}^z - \text{Re } k_f^z + \text{Re}_{f,o}^z = \text{Re } \Delta k_i^z - \text{Re } \Delta k_f^z$$

$$= \frac{\Delta E}{v_i} - \frac{\Delta E}{v_f}$$

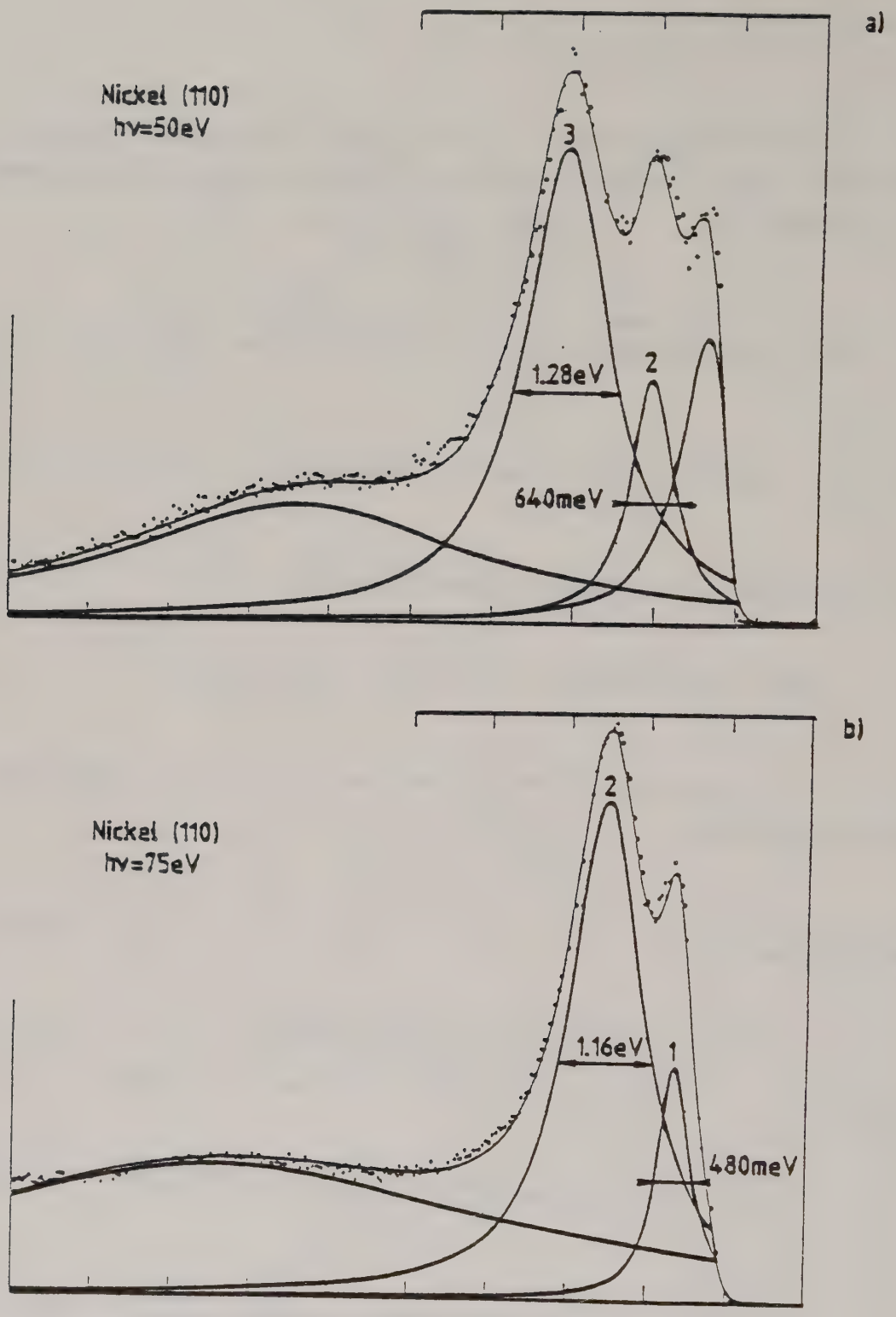


Figure III.16 - Spectres de photoémission mesurés à la normale à une face (110) de nickel ; l'énergie des photons est 50 eV et 75 eV. Le trait plein (——) représente la somme des lorentziennes de différentes largeurs auxquelles on assimilera les pics expérimentaux.

$$\Delta E = \Sigma_i \frac{v_f}{v_f - v_i} + \Sigma_f \frac{v_i}{v_f - v_i}$$

Si on regarde l'émission à la normale. Dans les autres cas, on obtient une formule analogue mais qui tient compte explicitement de l'angle d'émission θ des électrons analysés.

Si on tient compte maintenant de la résolution énergétique de l'appareillage, on a :

soit

$$\Delta E_{exp} = \sqrt{\Delta E^2 + \Delta E^2_{app.}} \qquad \text{soit} \qquad \Delta E_{exp} = \Delta E + \Delta E_{app}$$

qui sont les deux cas limites correspondant à des produits de convolution de fonctions gaussiennes ou lorentziennes. On ne tiendra pas compte de la résolution angulaire de l'appareillage qui donne des effets négligeables dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées. Si on étudie la largeur de raies correspondant à des transitions depuis un état initial de bord de bande.

On a : $v_i = 0$

et donc : $\Delta E = \Sigma_i$

Nous avons mesuré les largeurs de raies expérimentales correspondant à de tels états initiaux. Pour déterminer ces largeurs, nous avons décomposé les spectres expérimentaux en sommes de lorentziennes. Pour le spectre à 50 eV (figure III.16.a) :

- le pic 2 à 850 meV du niveau de Fermi, a une demi-largeur à mi-hauteur de 320 meV,
- le pic 3 à 2 eV du niveau de Fermi, a une demi-largeur de 640 meV.

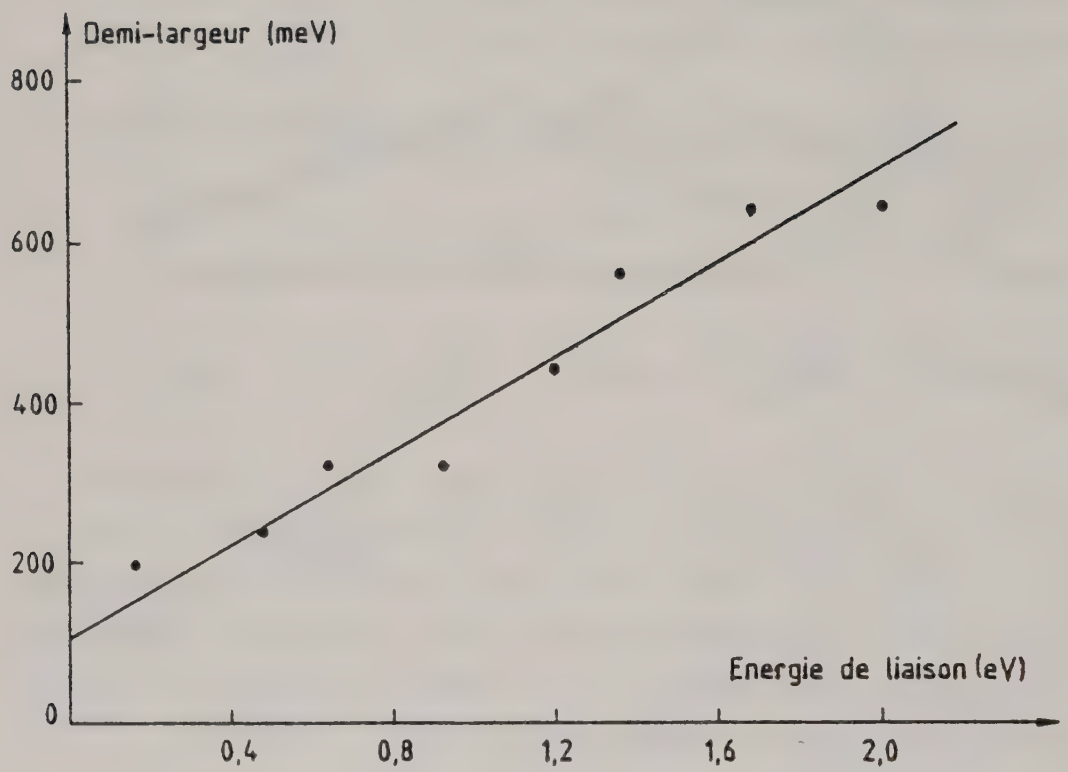


Figure III.17 - Demi-largeurs à mi-hauteur des pics de photoémission du nickel (assimilées à des Lorentziennes) en fonction de la position du pic considéré par rapport au niveau de Fermi.

Sur la figure III.17, cette demi-largeur à mi-hauteur est reportée en fonction de la distance au niveau de Fermi de l'état initial considéré.

La relation $\Delta E_{exp} = f\ (E_i - E_{Fermi})$ semble voisine d'une relation linéaire. Si on tient compte de la résolution de l'appareillage ($\sim$ 100 meV de demi-largeur), sachant que la largeur d'un produit de convolution de deux lorentziennes est la somme des largeurs des lorentziennes, on évalue :

$$\Delta E = \alpha\ (\ E_i - E_{Fermi})$$

avec $\alpha \sim 0,3$.

Si on compare ce résultat au calcul de Tréglia et al. / 36 / (figure III.14) de la self-énergie, en se fixant U = 2 eV et W = 4,5 eV (largeur de la bande d), on obtient des valeurs de α, définies comme ci-dessus :

$$\alpha = \frac{Im\ \Sigma}{E_i - E_{Fermi}}$$

$\alpha \sim$ 0,45 pour les états de spin majoritaire,

$\alpha \sim$ 0,32 pour les états de spin minoritaire.

Ce résultat confirme l'évaluation qui a été faite de la valeur de U.

V - DÉDOUBLEMENT D'ÉCHANGE

Les différents calculs de structures de bandes du nickel cités au paragraphe III.3° de ce chapitre donnent un dédoublement d'échange (écart moyen entre les niveaux d'énergie des électrons 3d de spin majoritaire et minoritaire) de l'ordre de 0,5 eV. Par une étude du nickel en photoémission angulaire uti-

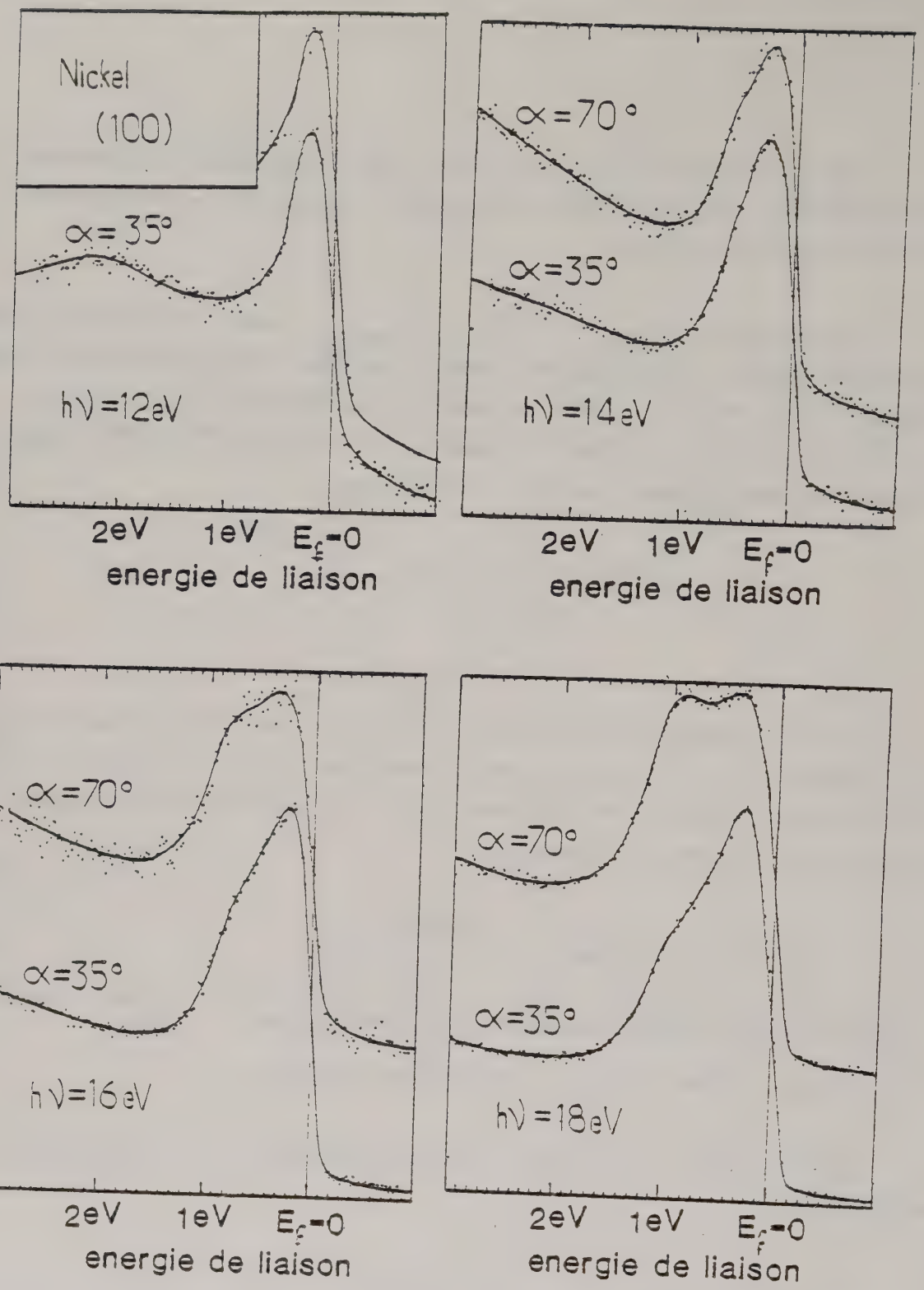


Figure III.18 - Influence des consitions de polarisation (α = 35° ou α = 70°) sur les intensités relatives des pics de photo-émission à la normale à une face (100) de nickel. L'énergie des photons excitateurs est 12 eV, 14 eV, 16 eV et 18 eV.

lisant une lampe classique comme source de lumière, Heimann et Neddermeyer / 40 / puis Dietz et al. / 41 / pensaient avoir mesuré un dédoublement d'échange voisin de 0,5 eV. En fait, l'utilisation d'une lampe ne leur permettait d'utiliser que deux ou trois longueurs d'onde de photons différentes. C'est grâce au rayonnement synchrotron qu'il a été possible de montrer que les raies qu'ils obtenaient à 0,5 eV l'une de l'autre ne correspondaient pas au dédoublement d'échange, mais à de la photoémission à partir de deux bandes distinctes dont il était alors possible de suivre la dispersion tout au long de la zone de Brillouin, et d'étudier le comportement en fonction de la polarisation du rayonnement incident. Nous avons par exemple reporté ci-contre (figure III.18) les spectres obtenus à la normale à la face (100) du nickel avec des photons de 12 eV, 14 eV, 16 eV et 18 eV dans deux conditions de polarisation différentes. Les deux raies observées à 0,5 eV (et 0,65 eV) l'une de l'autre avec des photons de 16 eV (et 18 eV) ont des intensités relatives qui varient avec la direction de polarisation du rayonnement incident. On les a donc attribuées (voir figure III.2) à de l'émission à partir des bandes Δ_1 et Δ_5. Par contre, l'épaulement obtenu avec des photons de 14 eV à 0,3 eV du pic principal est inchangé lorsqu'on modifie la direction de polarisation de la lumière. Il peut donc être attribué au dédoublement d'échange. En effet, Eib et Alvarado / 42 /, en étudiant des films de nickel en photoémission près du seuil avec mesure de la polarisation de spin des électrons ont obtenu un changement abrupt de cette polarisation (de parallèle aux spins minoritaires au seuil elle devient parallèle aux spins majoritaires) pour une énergie de photons $h\nu = \Phi + 0{,}05$ eV où Φ est le travail de sortie. Moore et Pendry / 43 / ont montré que ce résultat se comprenait bien dans la théorie du ferromagnétisme de Slater-Stoner, mais à condition de supposer le dédoublement d'échange égal à 0,33 eV. Himpsel et al. / 44 / ont confirmé ce résultat en étudiant en photoémission à la normale la face (111) du nickel, avec des photons de basse énergie (6 eV < $h\nu$ < 30 eV). Ils obtiennent, pour la bande Λ_3, qui coupe le niveau de Fermi, un dédoublement d'échange :

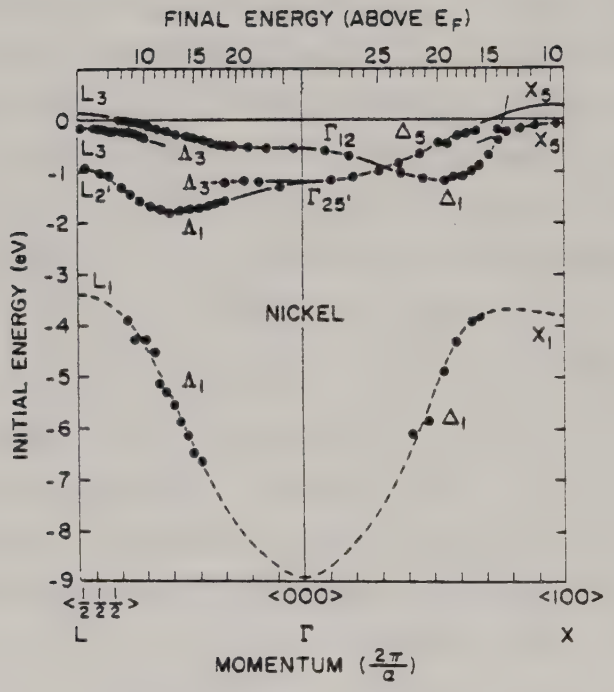


Figure III.19 - d'après Himpsel et al. (référence / 44 /).
Structure de bande du nickel et dédoublement d'échange mesurés à basse énergie (6 eV < hν < 25 eV).

$$\Delta E_{ex} = 0,31 \pm 0,03 \text{ eV}$$

Leurs résultats sont représentés ci-contre (figure III.19). On remarquera que le dédoublement d'échange n'est observé que pour des énergies de photons très faibles ($h\nu < 10$ eV) et pour des états électroniques d'énergie très voisine de l'énergie de Fermi. En effet, ce sont deux conditions nécessaires pour avoir des structures suffisamment fines qui permettent d'observer un dédoublement d'échange de 300 meV.

Comme nous l'avons montré dans le paragraphe précédent :

$$\Delta E = \Sigma_i \frac{v_f}{v_f - v_i} + \Sigma_f \frac{v_i}{v_f - v_i}$$

et Σ_i est d'autant plus faible, que l'état initial auquel on fait référence est plus proche du niveau de Fermi. D'autre part, pour une faible énergie de photons, l'énergie cinétique des photoélectrons est également faible, donc leur libre parcours moyen est plus grand et Σ_f plus petit.

Par la suite, E. Kisker et al. / 45 / ont mesuré la polarisation de spin des photoélectrons émis à la normale aux faces (111) et (100) du nickel. Ils observent le changement de polarisation de spin à 270 meV au-dessus du seuil de photoémission sur la face (111) et à 75 meV sur la face (100). Reprenant la théorie de Moore et Pendry, ils rendent compte de leurs résultats expérimentaux s'ils considèrent le dédoublement d'échange égal à 0,33 eV.

Les différentes approches expérimentales amènent donc à conclure que le dédoublement d'échange du nickel serait plutôt de l'ordre de 0,3 eV que de 0,5 eV comme cela était prévu par les calculs.

Tréglia et al., étudiant l'effet des corrélations de Coulomb sur les bandes d'énergie des métaux de transition ferromagnétiques, avaient obtenu, en même temps que le rétrécissement de la bande d déjà cité, une diminution de la valeur du dédoublement d'échange due aux corrélations. Toujours pour la même valeur de U (U = 2 eV) ils obtiennent un dédoublement d'échange au point L_3 de 0,3 eV au lieu de la valeur de 0,6 eV obtenue pour U = 0 par Moruzzi et al. / 18 /.

VI - Conclusion

Les particularités des spectres de photoémission obtenus sur le nickel semblent donc bien comprises si on tient compte de la spécificité des électrons 3d : ce sont des électrons relativement délocalisés, qui seront donc décrits dans un modèle de bandes, mais pour lesquels il faudra tenir compte des corrélations de Coulomb qui sont relativement importantes car la bande d est étroite.

On comprend donc pourquoi :

- les largeurs de raies sont plus grandes que sur le cuivre,
- la bande d est plus étroite que ce qui était prévu par les calculs de structure de bandes,
- le dédoublement d'échange n'est que de 300 meV.

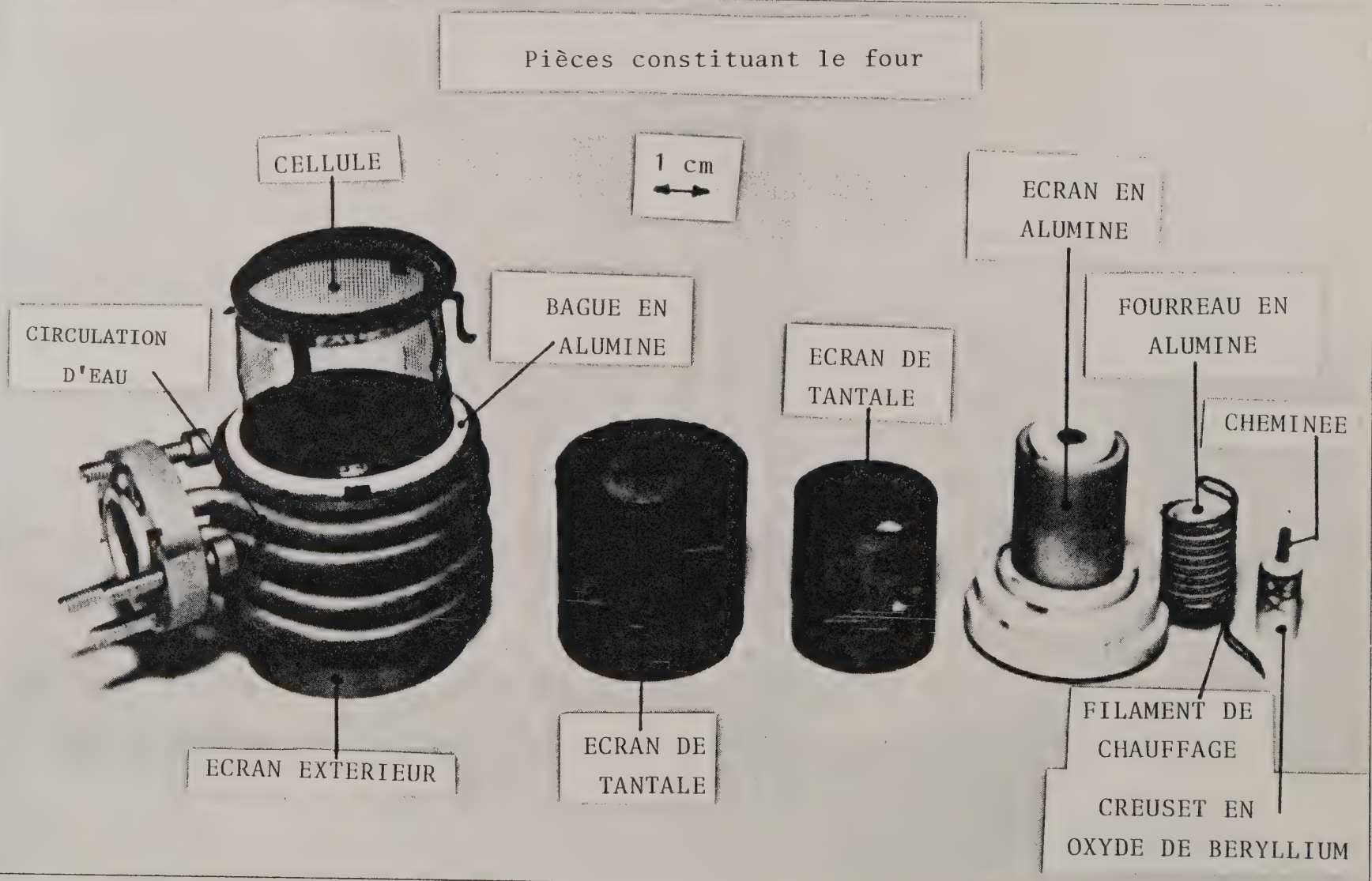
On rend compte également de l'existence du satellite de la bande de valence et de sa résonance pour une énergie de photons correspondant au seuil d'excitation des électrons 3p.

La comparaison entre les résultats expérimentaux et des calculs utilisant l'hamiltonien de Hubbard, ont amené Penn / 31 / et Tréglia et al. / 36 / à une évaluation du paramètre U (interaction de Coulomb moyenne entre deux trous d) voisine de 2 eV

pour le nickel. Dans ces deux cas, les auteurs n'ont pas tenu compte de l'écrantage intra-atomique des deux trous d par les électrons de la bande de conduction 4s - 4p. Parlebas et al. / 46 / ont montré que le fait de considérer cet écrantage dû aux électrons s-p conduit à des résultats quantitativement différents en ce qui concerne la valeur de U. Cependant, l'hamiltonien de Hubbard reproduit qualitativement l'ensemble des effets dus aux corrélations.

Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, l'ensemble des résultats obtenus sur le cuivre s'interprète bien sans tenir compte des corrélations entre électrons 3d, lorsqu'on se limite à l'étude des électrons photoémis directement à partir de la bande de valence. En effet, le cuivre métallique a, dans son état fondamental, 10 électrons 3d. Cependant, l'excitation d'un électron 3d vers la bande 4s - 4p vide, bien que beaucoup moins probable que vers un niveau 3d vide, peut exister ; Iwan et al. / 47 / ont obtenu expérimentalement un satellite de corrélation et une résonance au seuil d'excitation des niveaux 3p du cuivre. Les effets sont cependant beaucoup moins intenses et beaucoup moins pointus que sur le nickel, du fait de la largeur de la bande 4s - 4p : à la résonance, l'intensité du satellite comparé au pic principal est environ dix fois plus petite que pour le nickel.

IV - PHOTOEMISSION RESONNANTE OBSERVEE SUR UNE VAPEUR METALLIQUE : LE CUIVRE


Pièces constituant le four
CELLULE
1 cm
ECRAN EN ALUMINE
CIRCULATION D'EAU
BAGUE EN ALUMINE
ECRAN DE TANTALE
FOURREAU EN ALUMINE
CHEMINEE
ECRAN EXTERIEUR
ECRAN DE TANTALE
FILAMENT DE CHAUFFAGE
CREUSET EN OXYDE DE BERYLLIUM

L'existence du satellite observé en photoémission sur le nickel, ainsi que sa résonance au seuil d'excitation des électrons 3p, ont été interprétées en faisant appel à la présence d'excitations quasi-atomiques à deux électrons rendues possibles par la forte localisation des électrons 3d. Des experiences sur des vapeurs métalliques d'éléments comparables (série 3d) se sont alors révélées souhaitables pour pouvoir distinguer sans ambiguité les effets dus au caractère localisé des électrons de ceux dus à leur caractère itinérant.

Cela nous a conduit à réaliser un four avec lequel nous avons effectué l'étude, en photoémission angulaire, d'une vapeur de cuivre, dans les mêmes conditions expérimentales que pour l'étude des solides. Ce sont des questions de faisabilité expérimentale qui nous ont fait choisir le cuivre, les autres métaux de transition de la série 3d ayant des températures de fusion trop élevées. D'autre part, nous avons observé, dans les mêmes conditions que Iwan et al. /47/ la résonance du satellite de corrélation du cuivre métallique. Il est ainsi possible de comparer les résultats obtenus sur le solide et sur la vapeur.

I - DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

En nous inspirant de dispositifs utilisés par Roulet et Alexandre / 48 /, nous avons mis au point un four délivrant un flux d'atomes de cuivre suffisant pour faire de la photoémission angulaire tout en conservant un vide raisonnable ($\sim 10^{-6}$ Torr) dans l'enceinte expérimentale. Cette limite supérieure de pression est imposée d'une part pour préserver le channeltron placé à la sortie de l'analyseur et d'autre part pour éviter une remontée de pression trop importante dans le pot de refocalisation

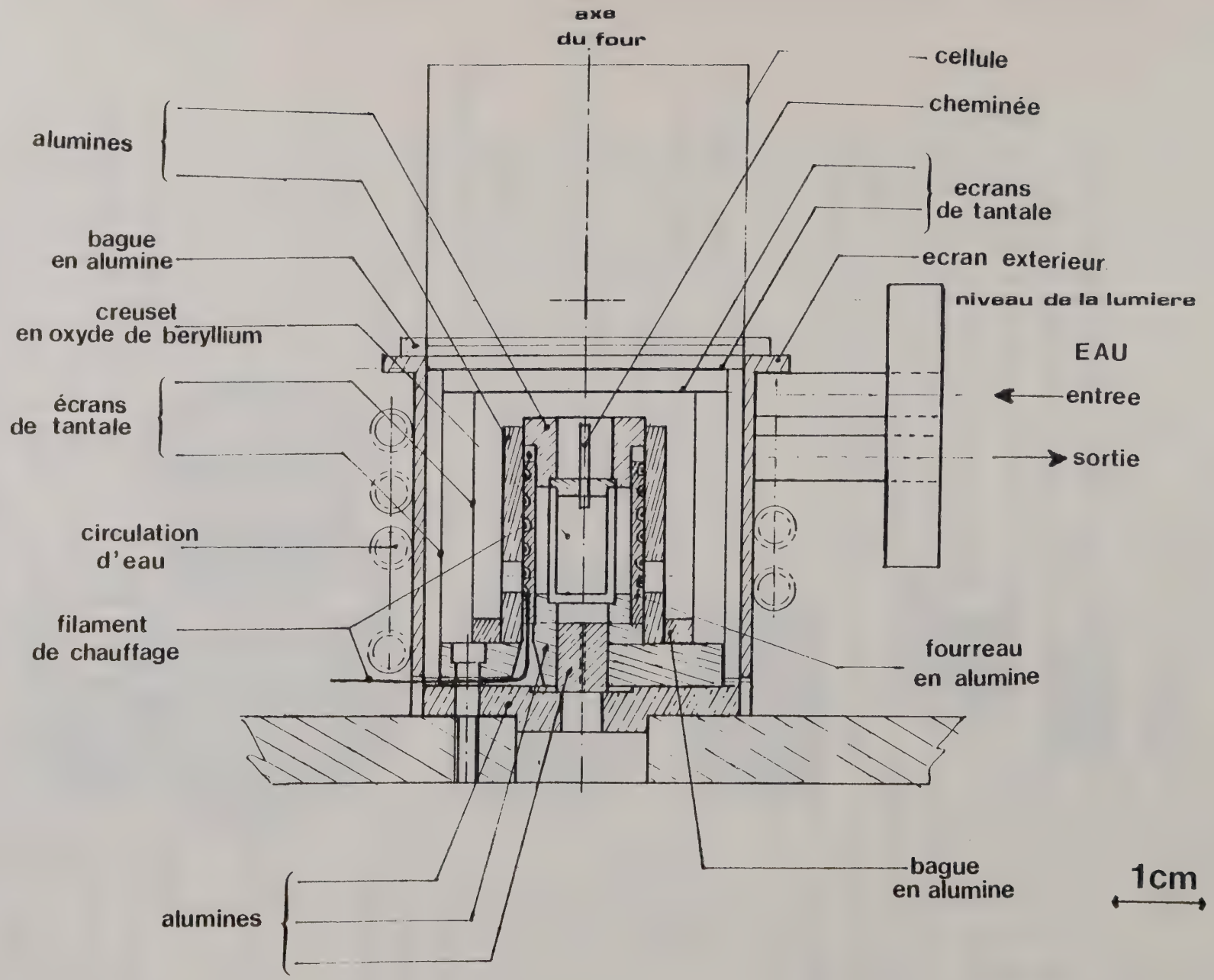


Figure IV.1 - Schéma d'ensemble du four.

et le monochromateur. Cette pression élevée pourrait en effet entraîner une dégradation des éléments optiques (miroirs, réseau holographique) sous l'effet du rayonnement synchrotron.

Un schéma général du four est représenté ci-contre (figure IV.1). Le cuivre est vaporisé dans un creuset en oxyde de béryllium, cylindrique, chauffé par un filament de tungstène enroulé en double hélice de façon à minimiser le champ magnétique créé par le courant de chauffage ; ce filament est maintenu dans un fourreau en alumine qui empêche sa déformation et d'éventuels court-circuits lors du chauffage. Le creuset est surmonté d'une cheminée cylindrique, en molybdène, qui canalise le flux d'atomes vers la zone d'interaction avec les photons. L'ensemble est isolé thermiquement du reste de l'enceinte, successivement par deux écrans de tantale et un écran refroidi par une circulation d'eau. Ainsi, on évite un trop fort échauffement par rayonnement des autres éléments de l'enceinte, ce qui limite la remontée de pression.

Lors du fonctionnement du four, un thermocouple tungstène-tungstène rhénium placé juste sous le fond du creuset nous donne sa température. La température ainsi mesurée est supposée voisine de celle du cuivre contenu dans le creuset. Nous avons travaillé avec une température voisine de 1 200°C, ce qui correspond à une pression de vapeur de cuivre de l'ordre de 10^{-2} Torr.

Le four est placé dans l'enceinte de photoémission de façon telle que le plan défini par la direction de propagation de la lumière synchrotron et l'axe optique d'entrée de l'analyseur coupe l'axe de la cheminée du four 1,5 cm environ au-dessus du sommet de celle-ci. Pour uniformiser et définir le champ électrique dans le volume d'interaction atomes-photons, nous avons placé au-dessus du four une cellule cylindrique, en grille de molybdène, isolée électriquement du four par une bague en alumine et reliée à une source de tension.

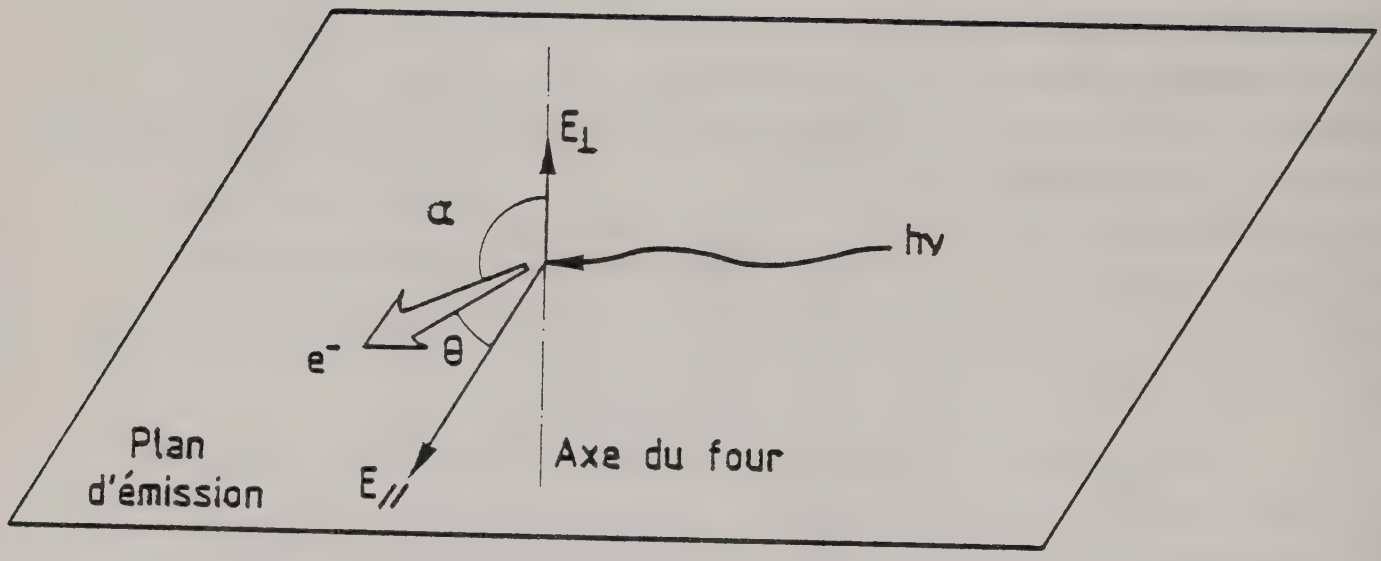


Figure IV.2 - Conditions géométriques des prises de données.

L'analyseur utilisé est l'analyseur cylindrique 127° décrit dans le premier chapitre de cette thèse mais dont les conditions de fonctionnement ont été modifiées. En effet, la densité d'atomes observée en photoémission est bien moindre dans une vapeur de 10^{-2} Torr que dans un solide. Il a donc été nécessaire de réduire les résolutions angulaire et énergétique de l'analyseur et du monochromateur. Nous avons modifié l'optique d'entrée de l'analyseur de façon à avoir une acceptance angulaire égale à $\pm$ 5°. Les potentiels appliqués sur les différentes électrodes de l'analyseur ont été ajustés pour obtenir une résolution énergétique voisine de 300 meV.

Les fentes d'entrée et de sortie du monochromateur ont été ouvertes jusqu'à l'obtention d'une bande passante du système monochromateur + analyseur de 800 meV jugée suffisante pour les effets à observer et rendue nécessaire par les faibles taux de comptage. On a ainsi obtenu environ 150 coups par seconde sur le pic principal et 20 coups par seconde pour les satellites sur un niveau de bruit inférieur à 4 coups par seconde.

On a placé un piège rempli d'azote liquide à quelques centimètres au-dessus de la cellule. On condense ainsi au maximum les vapeurs métalliques sur une surface froide et on évite leur diffusion vers l'analyseur et les différents éléments isolants du dispositif.

II - RÉSULTATS

Les conditions géométriques utilisées pour la prise de données sont schématisées ci-contre (figure IV.2). La direction de propagation de la lumière ($h\nu$), la direction d'analyse des photoélectrons (e^-) et la direction principale de polarisation de la lumière synchrotron ($E_{//}$) sont toutes trois coplanaires (plan horizontal). L'axe du four est vertical et donc parallèle à la composante $E_{\perp}$ de la lumière.

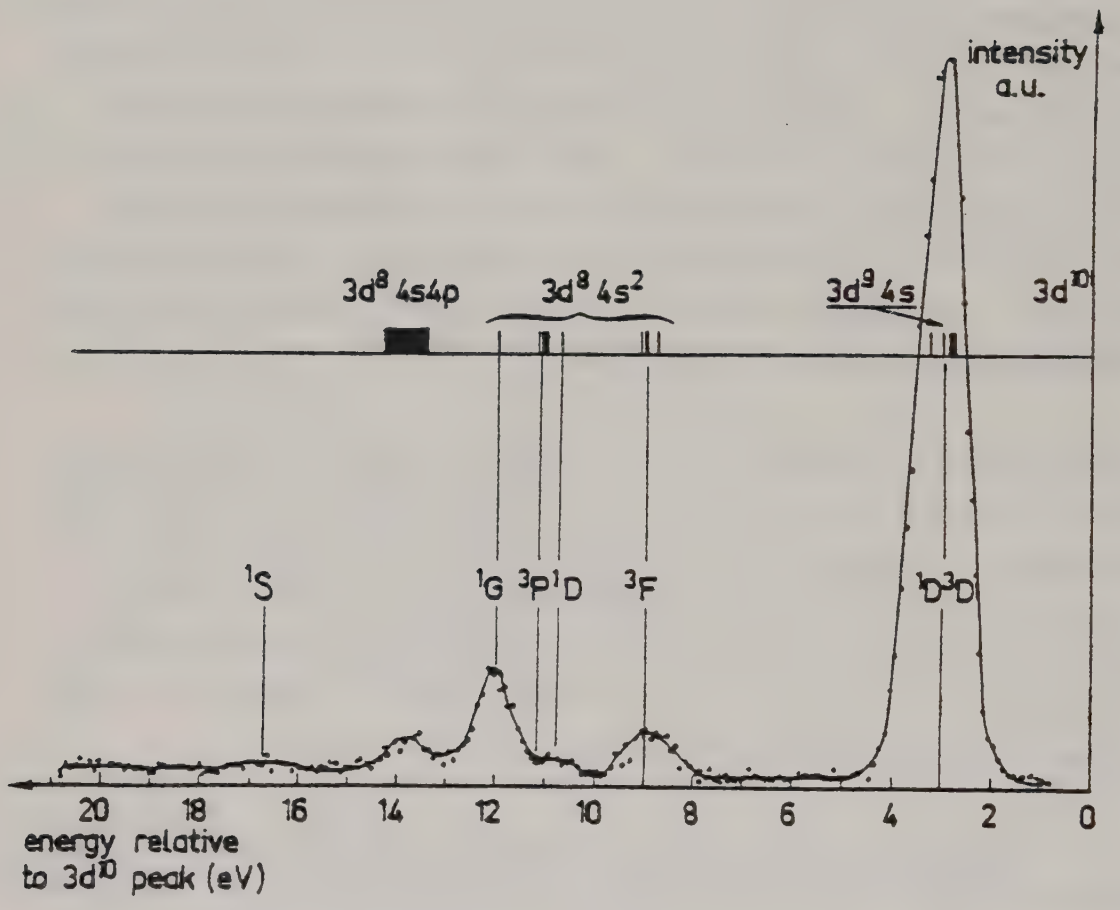


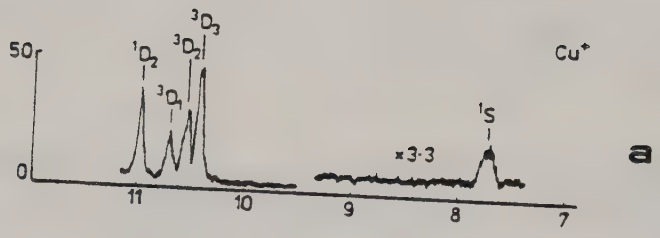
Figure IV.3 - Spectre de photoémission du cuivre vapeur mesuré à $\theta = 20°$ et pour $h\upsilon = 73,5$ eV. Les positions des différents multiplets tabulées par Moore (référence / 5 /) sont représentées sur la partie supérieure de la figure.

On désigne respectivement par θ et α l'angle entre la direction d'analyse des photoélectrons et les composantes $E_{//}$ et $E_{\perp}$ du champ électrique ; θ est voisin de 20° et α vaut 90°.

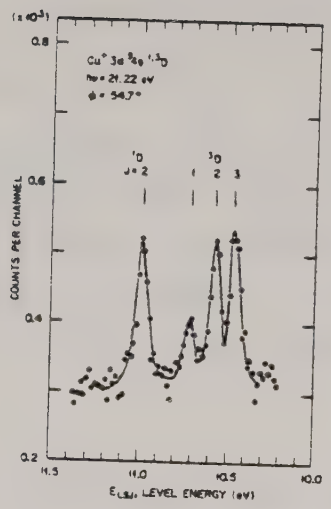
On a reproduit sur la figure IV.3 le spectre de photoémission d'atomes de cuivre obtenu dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus avec des photons de 73,5 eV.

Des résultats de photoémission angulaire sur du cuivre atomique avaient été obtenus antérieurement par Dyke et al. / 49 / d'une part, et Krause / 50 / d'autre part. Dans les deux cas, les spectres sont obtenus à faible énergie de photons (21 eV) mais avec une bonne résolution énergétique (60 meV). La source lumineuse étant une lampe à décharge. Les courbes de photoémission qu'ils ont obtenues sont reproduites sur la figure IV.4. Elles présentent une structure relativement faible, due à l'ionisation par émission d'un électron 4s suivie d'un groupe de quatre structures dues à l'ionisation par émission d'un électron 3d. Les positions de ces raies correspondent toutes aux positions prévues à partir de mesures de spectroscopie optique et répertoriées par Moore / 51 /. L'état fondamental du cuivre atomique ayant la configuration $3d^{10}4s$, les raies observées correspondent à un ion résiduel Cu^+ dans les configurations $3d^{10}(^1S_o)$ et $3d^9 4s$ ($^3D_{3,2,1}$ et $^1D_2$).

La résolution énergétique dont nous disposons ne nous a pas permis de résoudre les quatre raies correspondant à la configuration $3d^9 4s$ de l'ion résiduel et qui proviennent du couplage entre le trou d et l'électron s externe. Cependant, l'énergie des photons excitateurs nous a permis d'observer d'autres raies correspondant à d'autres configurations de l'ion Cu^+. Sur la figure IV.3, en prenant comme origine d'énergie la position du pic de plus forte énergie cinétique (il correspond à l'ion Cu^+ dans son état fondamental donc $3d^{10}$) on a représenté la position relative des autres raies tabulées par Moore / 51 /, ainsi que la configuration de l'ion résiduel à laquelle elles correspondent. On remarque alors, que si la structure principale



a



b

Figure IV.4 - Niveaux 3d du cuivre vapeur.

a) d'après Dyke et al. (référence / 49 /).
   $h\nu$ = 21,22 eV θ = 90°

b) d'après Krause (référence / 50 /)
   $h\nu$ = 21,22 eV θ = 54,7°

correspond à l'état final $3d^9 4s$ observé par Dyke et al. / 49 / et Krause / 50 /, les autres structures, moins intenses, peuvent être identifiées comme suit : la première correspond au multiplet ^3F de la configuration $3d^8 4s^2$ et la deuxième à un mélange du singulet ^1D (10,65 eV) et triplet ^3P (autour de 11,1 eV). La structure satellite la plus intense, à 12 eV, correspond sans ambiguité au singulet ^1G (11,94 eV). Dans la même configuration, $3d^8 4s^2$ on attend également une autre structure correspondant au singulet ^1S. Elle n'est pas répertoriée dans les Tables de Moore / 51 /, mais nous avons indiqué sur la figure la valeur calculée par Combet-Farnoux et Ben Amar / 52 / pour le Ni^{2+} ($3d^8$ au lieu de $3d^8 4s^2$). Entre le ^1G et le ^1S on observe une dernière structure qui peut être attribuée à un état final $3d^8 4s4p$ de l'ion Cu^+.

Nous avons ensuite fait varier l'énergie des photons entre 70 eV et 80 eV pour observer l'évolution de l'intensité relative des différentes structures lorsqu'on franchit le seuil d'excitation des électrons 3p. En effet, grâce aux mesures d'absorption de Bruhn et al. / 53 / on sait que dans une vapeur de cuivre, les transitions :

$$3p^6 3d^{10} 4s\ (^2S_{1/2}) \xrightarrow{h\omega} 3p^5\ (^2P_{3/2})\ 3d^{10} 4s^2$$

et

$$3p^6 3d^{10} 4s\ (^2S_{1/2}) \xrightarrow{h\omega} 3p^5\ (^2P_{1/2})\ 3d^{10} 4s^2$$

ont lieu respectivement à 73,15 eV et 75,4 eV et on peut s'attendre pour ces énergies à des effets de résonance des satellites $3d^8 4s^2$.

La figure IV.5 présente les spectres obtenus dans cette gamme d'énergie. Les courbes ont été normalisées à l'intensité d'émission du pic principal ($3d^9 4s$) non représenté sur cette figure. Il nous a semblé que l'intensité de ce pic ne dépendait pas notablement de l'énergie des photons utilisés ; cependant, il n'est pas possible de faire une normalisation absolue des

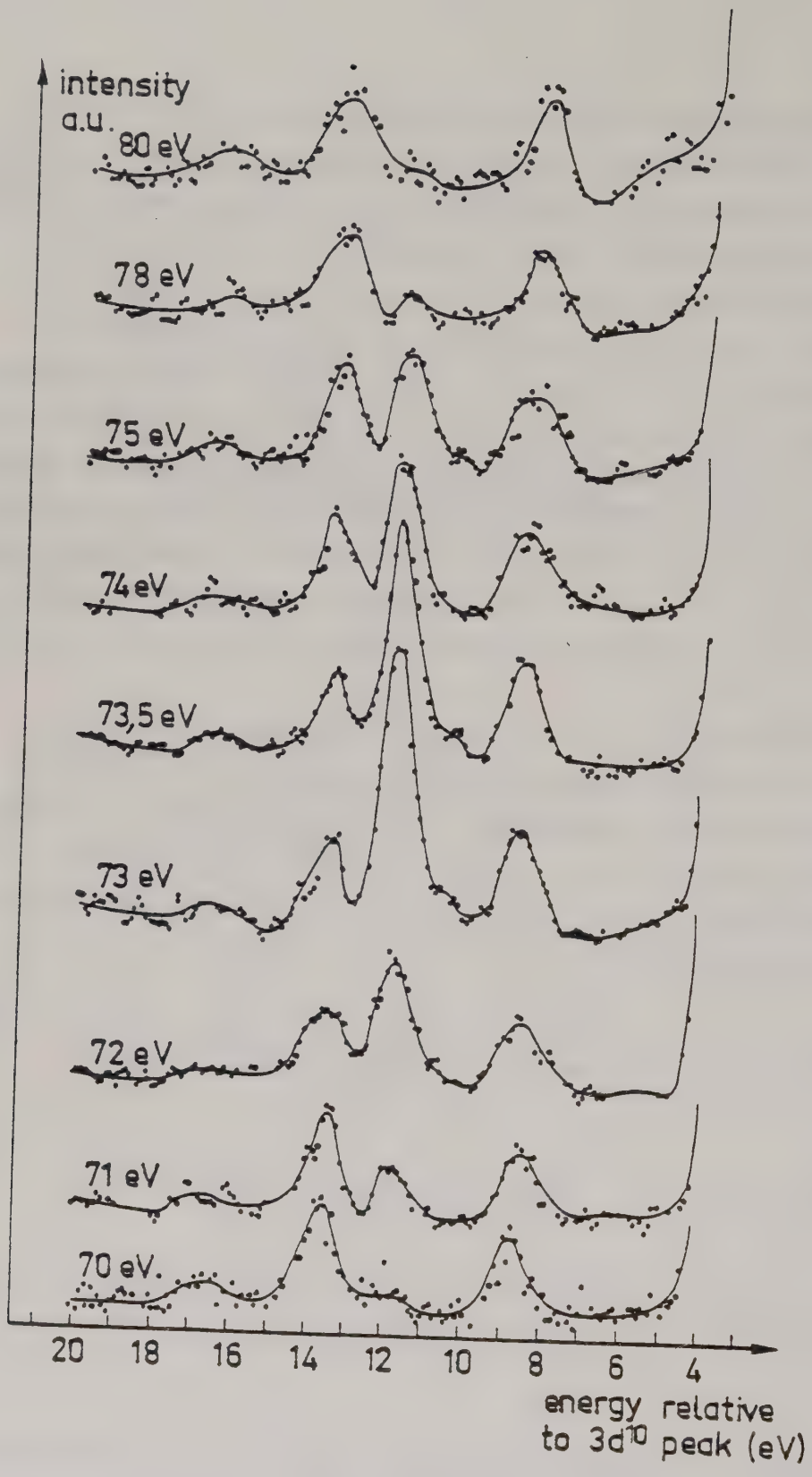


Figure IV.5 - Spectres de photoémission du cuivre vapeur obtenus avec des photons dont l'énergie est comprise entre 70 eV et 80 eV.

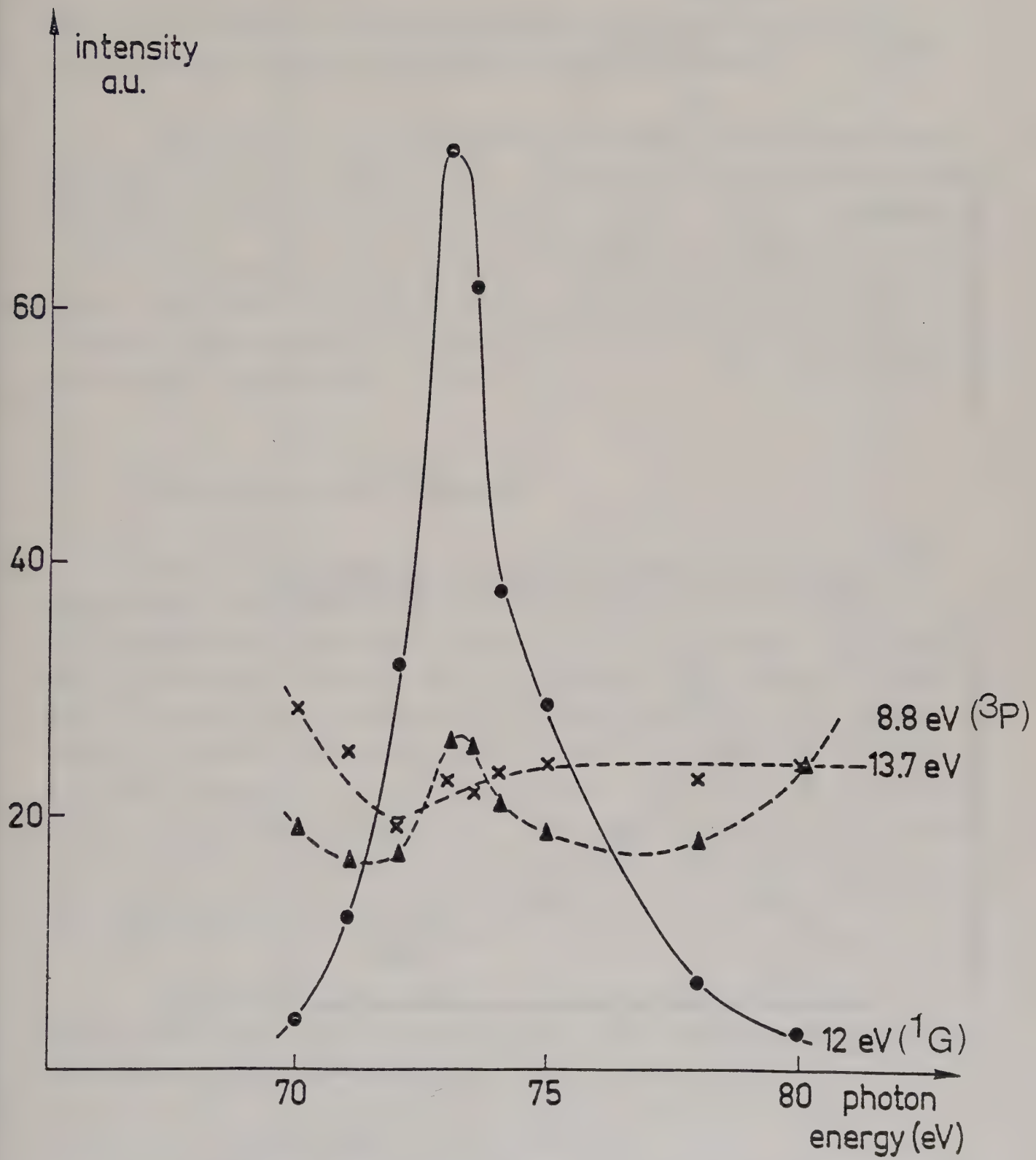


Figure IV.6 - Intensité des satellites en fonction de l'énergie de photons, au voisinage du seuil d'excitation des électrons 3p.

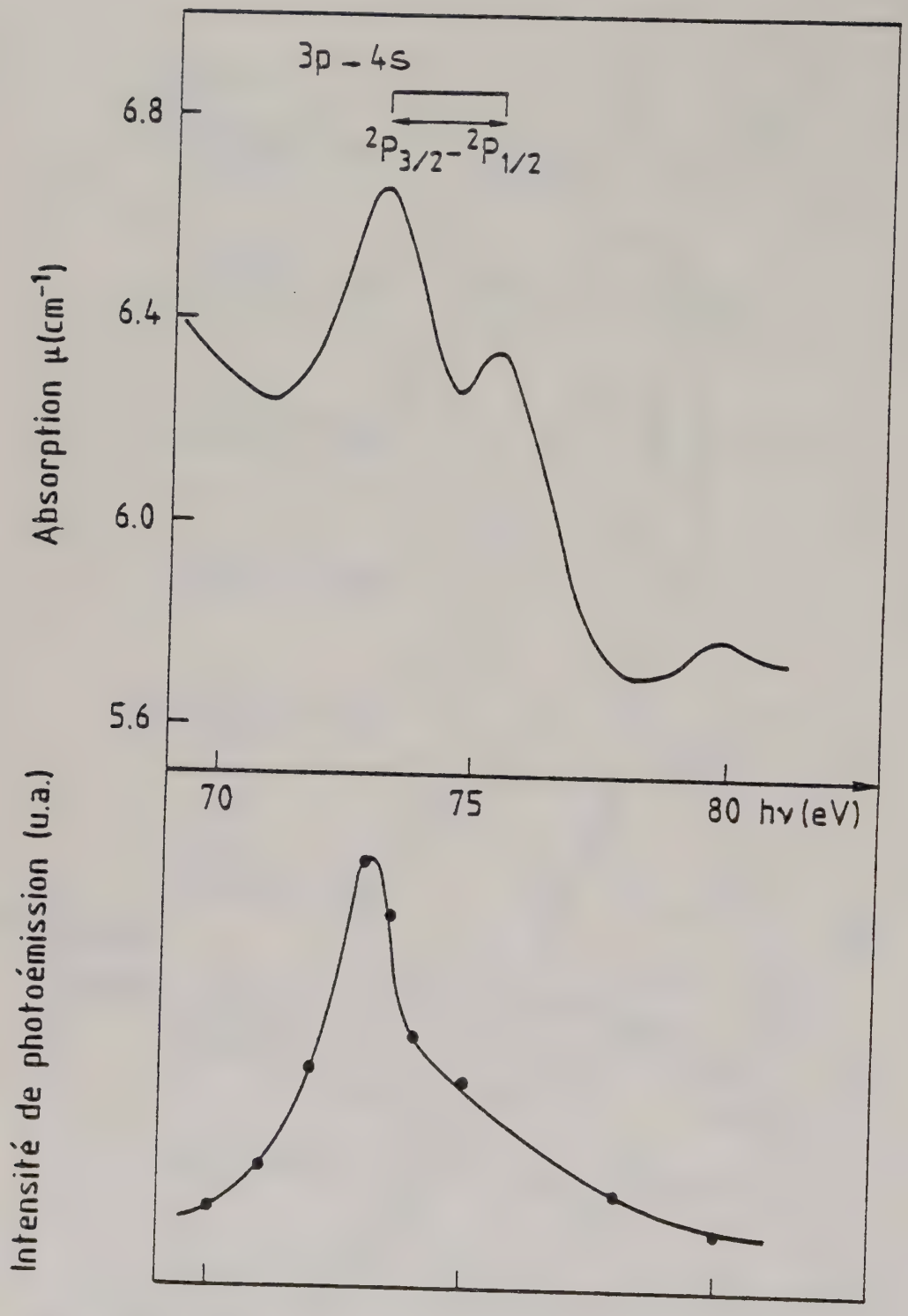


Figure IV.7 - Comparaison entre le profil d'absorption optique mesuré par Bruhn et al. (référence / 53 /) et la résonance du ^1G.

spectres car nous n'avons aucune mesure du flux d'atomes de cuivre dans la zone d'interaction avec les photons.

Seul le pic à 12 eV présente un effet de résonance très marquée. Nous avons reporté sur la figure IV.6 les sections efficaces des trois satellites à 8,8 eV, 12 eV et 13,7 eV, toujours rapportées à l'intensité du pic principal. Les autres structures sont trop faibles pour qu'on puisse évaluer une modification de leurs intensités. On remarque alors qu'en plus de la résonance évidente du singulet ^1G, le triplet ^3F semble aussi présenter un maximum d'intensité à 73 eV.

III - INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Nous avons comparé les résultats obtenus en absorption optique par Bruhn et al. / 53 / à ceux que nous avons obtenus en photoémission angulaire (figure IV.7). Il apparaît clairement que la résonance observée sur le singulet ^1G se produit à l'énergie de photons qui correspond à la transition $3p \rightarrow 4s$. La résonance plus faible qui semble exister sur le triplet ^3F se situe à la même énergie ; alors que le singulet ^1G et les autres multiplets de la configuration $3d^8 4s^2$ sont inexistants hors résonance, l'intensité du triplet ^3F reste importante. Le pic à 13,7 eV (cf. figure IV.5) qui correspondrait à un état final $3d^8 4s4p$ a un comportement non résonnant.

La résonance des satellites dus à une configuration $3d^8 4s^2$ de l'ion Cu^+ se comprend bien si on considère le processus d'excitation de l'électron 3p :

$$3p^6 3d^{10} 4s + h\nu \rightarrow 3p^5 3d^{10} 4s^2$$

suivie d'une désexcitation Super-Coster-Kronig :

$$3p^5 3d^{10} 4s^2 \rightarrow 3p^6\ 3d^8 4s^2 + e^-$$

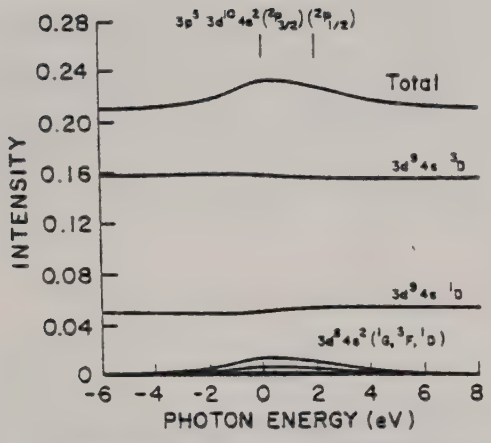


FIG. 2. Calculated photoemission intensity vs photon energy relative to $3p^5 3d^{10} 4s^2 {}^2P_{3/2}$ threshold (73.15 eV) for various Cu^+ final states. To obtain intensity in atomic units, multiply by $2\pi|\vec{E}_0|^2$. The curve marked "Total" equals absorption with a cross section σ of 9.7 Mb at the peak. The parameters are evaluated at $h\nu$ = 74 eV using Herman-Skillman radial wave functions. The spin orbit splitting is taken to be 2 eV.

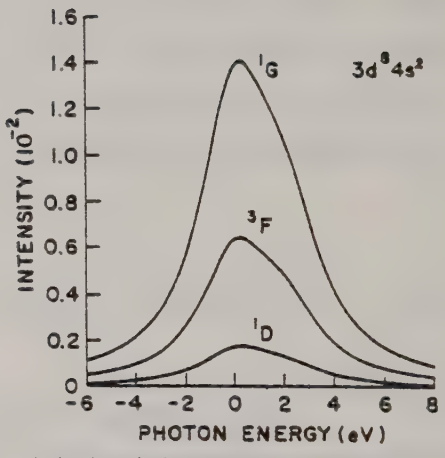


FIG. 3. Calculated photoemission intensity for Cu^+ $3d^8 4s^2$ final states on expanded scale. ^3P and ^1S are negligible.

Figure IV.8 - d'après Davis et Feldkamp (référence / 54 /).
Intensité de photoémission en fonction de l'énergie de photons, calculée pour le cuivre vapeur.

Ce processus n'existe que pour l'énergie de photons $h\nu_o$ de la transition 3p → 4s.

Ce type d'interprétation très simple ne permet toutefois pas de rendre compte des intensités relatives des différents multiplets, tant à la résonance qu'en dehors.

Pour mieux comprendre ces résultats, Davis et Feldkamp / 54 / ont calculé la photoabsorption et photoémission du cuivre dans la région du seuil d'excitation des électrons 3p.

Les interactions entre les états discrets et ceux du continuum sont décrites dans le formalisme de Fano.

Ils supposent que l'excitation directe vers les états de l'ion Cu^+ $3d^8 4s^2$ est peu probable puisque c'est une transition à deux électrons et ils négligent donc les termes d'interférence qui peuvent lui être associés. Ils ont aussi des profils de résonance symétriques. Ils se placent dans un modèle à particules indépendantes et emploient les orbitales de Herman-Skillman obtenues à partir du potentiel de l'état fondamental.

Les intensités de photoémission qu'ils ont calculées sont représentées sur la figure IV.8. On peut remarquer que :

- La courbe marquée "Total", qui correspond à l'absorption, présente un pic environ deux fois plus large que la structure expérimentale de Bruhn et al. / 53 /. Le dédoublement dû au couplage spin-orbite n'est donc pas aussi bien résolu dans le calcul que dans l'expérience.
- La résonance dans l'émission vers l'ion Cu^+ $3d^8 4s^2$ due à la désexcitation Super-Coster-Kronig a lieu principalement pour le multiplet ^1G (62 %) et avec une moindre importance pour les multiplets ^3F et ^1D (29 % et 8 % respectivement). Les intensités du ^3P et ^1S sont négligeables.

- L'intensité d'émission vers l'ion Cu^+ $3d^9 4s$ est pratiquement constante dans la gamme d'énergie considérée.

- De plus, ils montrent que la diffusion inélastique vers des états finaux $3d^9 4p$ (à peu près à la même énergie de liaison que le triplet ^3F $3d^8 4s^2$) donne lieu à une émission non résonnante dont l'intensité est comparable à celle du multiplet ^3F à la résonance.

Ces résultats sont qualitativement en bon accord avec l'expérience. Ils rendent compte :

- de la résonance au seuil d'excitation des électrons 3p des satellites $3d^8 4s^2$;

- des intensités relatives des différents multiplets à la résonance ($I(^1G) >> I(^3F) >> I(^1D, ^3P, ^1S)$;

- de l'allure de la courbe d'intensité obtenue pour le pic à 8,8 eV (figure IV.6) si on admet que ce pic est dû à la superposition d'une émission résonnante vers l'état final $3d^8 4s^2\ ^3F$ et d'une diffusion inélastique dans l'état final $3d^9 4p$.

Pour obtenir une évaluation quantitative de l'accord théorie-expérience, il faut revenir aux conditions expérimentales. Les électrons sont éjectés avec une certaine distribution angulaire : l'intensité d'émission des électrons est donnée par la relation / 55 / :

$$I(\theta) = \frac{\sigma}{4\pi}\left[1 - \frac{1}{2}\beta + \frac{3}{4}\beta\left[\cos^2\alpha + \cos^2\theta + P(\cos^2\theta - \cos^2\alpha)\right]\right]$$

où θ et α sont les angles entre la direction d'analyse des photoélectrons et les composantes $E_{//}$ et $E_{\perp}$ du champ électrique (voir figure IV.2), P est le degré de polarisation de la lumière ($P = \frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{//} + I_{\perp}}$), σ est la section efficace totale de photoionisation et β un paramètre d'assymétrie qui est compris entre - 1 et + 2.

Pour nos conditions expérimentales :

$$\alpha = 90° \qquad \theta = 20°$$

Le taux de polarisation de la lumière qui arrive dans l'enceinte expérimentale est évalué à 50 % pour des photons dont l'énergie est comprise entre 70 eV et 80 eV. On a donc :

$$I = \frac{\sigma}{4\pi} (1 + 0,49 \beta)$$

Combet-Farnoux / 56 / a calculé les paramètres β qui doivent être pris en compte pour les différents multiplets. Elle obtient : 0,3 pour le ^1G ; - 1 pour le ^3F et 0,8 pour le ^1D.

On a reporté sur le Tableau IV.1 les sections efficaces totales correspondant aux différents multiplets. On a comparé (Tableau IV.2) les résultats expérimentaux au calcul de Davis et Feldkamp / 54 / déjà cité, mais également aux résultats obtenus par Combet-Farnoux et Ben Amar / 52 / et par Yafet / 57 / pour la photoionisation du Ni^+. L'état final de l'ion Ni^{++} est $3d^8$ et on peut supposer, en première approximation qu'à la résonance le Ni^+ et le Cu ont des comportements similaires en ce qui concerne les sections efficaces des différents multiplets.

Compte tenu de la précision des mesures en ce qui concerne les sections efficaces, on peut dire que l'accord calcul-expérience est bon.

Par la suite, Bruhn et al. / 58 / en travaillant avec une meilleure résolution (0,35 eV au lieu de 0,8 eV) ont mis en évidence la double résonance des satellites $3d^8 4s^2$ de photoémission du cuivre vapeur correspondant aux deux transitions $3p \rightarrow 4s$ avec l'ion résiduel dans l'état $^2P_{3/2}$ et $^2P_{1/2}$ à 73,15 eV et 75,4 eV respectivement (figure IV.9). Leurs résultats expérimentaux sont bien représentés par une superposition de deux lorentziennes centrées à 73,15 eV et 75,4 eV. La symétrie des profils confirme l'hypothèse de Davis et Feldkamp /54/ de la faible

	^1G	^3F	^1D
$I_{mesurée}$	100	14,5	$\sim$ 9
β	0,3	- 1	0,8
σ	100	32	8

TABLEAU IV.1

	^1G	^3F	^1D
Nos résultats	100	32	8
Davis et Feldkamp /54/	100	46	13
Combet-Farnoux et Ben Amar (Ni^+) / 52 /	100	35	10
Yafet (Ni^+) / 57 /	100	50	12

TABLEAU IV.2

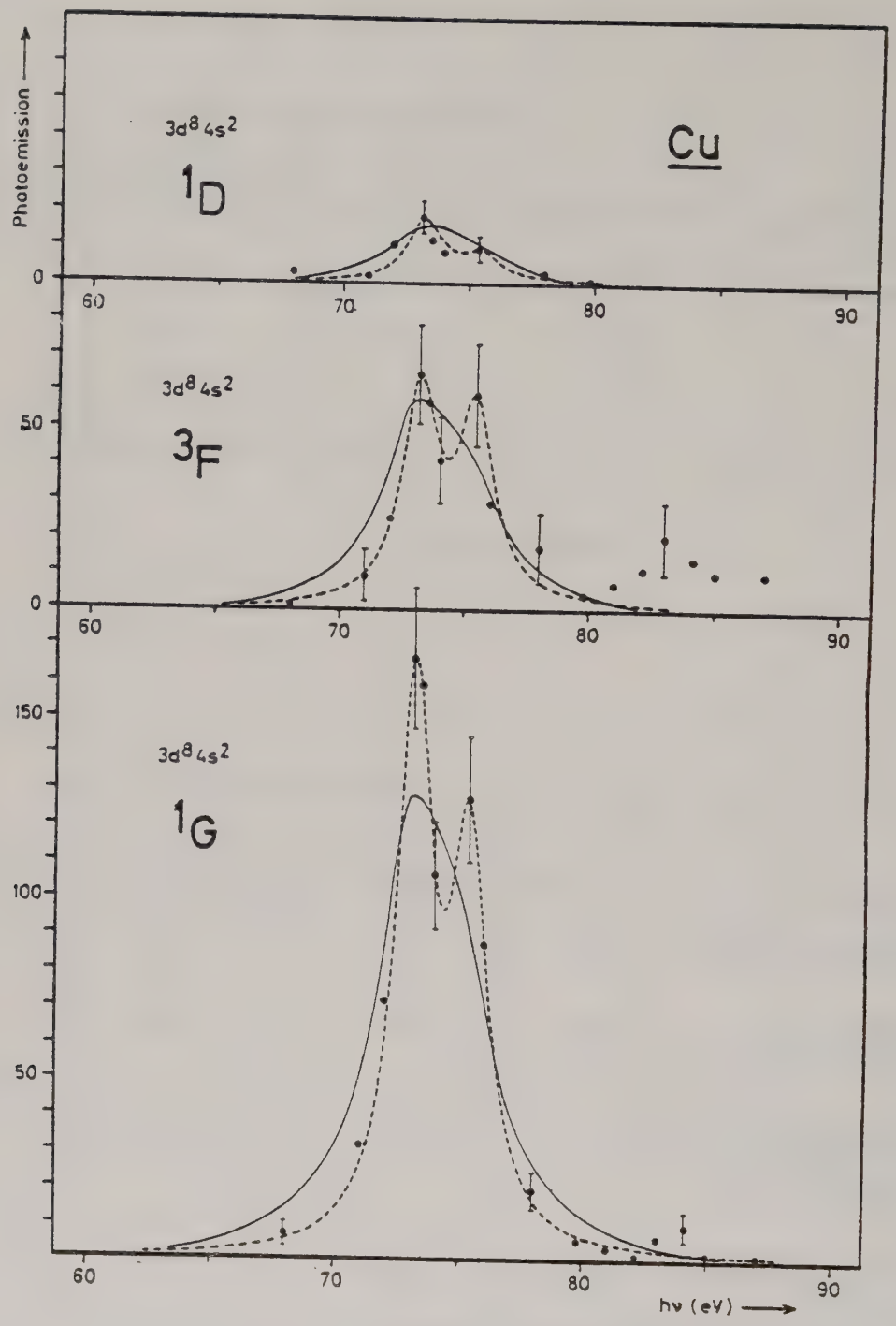


Figure IV.9 - d'après Bruhn et al. (référence / 58 /).
Intensités des raies de photoémission $3d^8\ 4s^2$ (^1G, ^3F et ^1D) en fonction de l'énergie de photons (•). Représentation des données expérimentales par une superposition de Lorentziennes (à 73,15 eV et 75,4 eV, demi-largeurs 1,75 eV (——). Intensités calculées par Davis et Feldkamp (——).

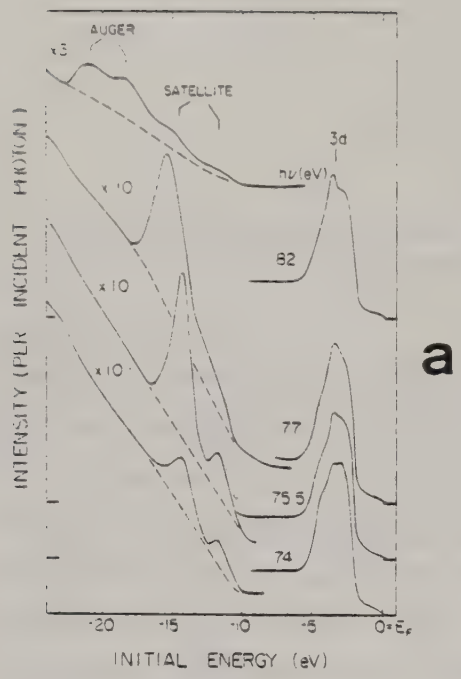
importance des effets d'interférence dus à des excitations directes à deux électrons.

De plus, Bruhn et al. / 58 / se sont affranchis des problèmes d'assymétrie dans la distribution angulaire des photoélectrons en analysant les électrons émis à l'angle magique, 54° 44'. Ainsi, sans aucune hypothèse sur la valeur des paramètres β, ils retrouvent les sections efficaces calculées par Davis et Feldkamp / 54 /. Toutefois, pour évaluer l'intensité du ^3F, ils ont été obligés, comme nous, de supposer que le pic observé à cette énergie cinétique était la superposition d'une émission résonnante vers le triplet $^3F\ 3d^8 4s^2$ et d'une diffusion inélastique dans des états $3d^9 4p$.

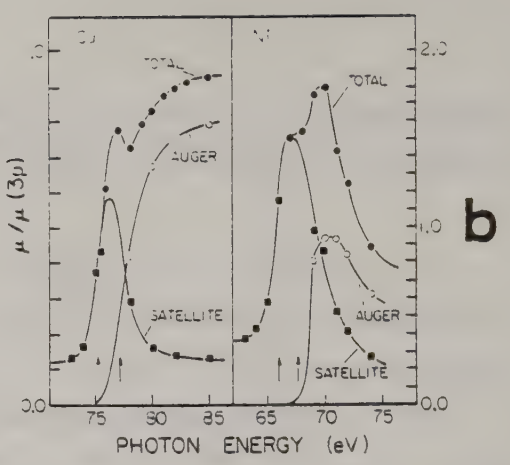
Nous avons donc mis en évidence des résonances au seuil d'excitation des électrons 3p pour les configurations $3d^8 4s^2$ du cuivre vapeur. Cette résonance est surtout importante pour le singulet ^1G. De plus, le seuil d'émission des électrons 3p étant de plusieurs électrons-volts supérieur à l'énergie d'excitation 3p → 4s, il n'y a pas, au voisinage de la résonance, apparition du pic à énergie cinétique constante correspondant au processus Auger :

$$3p^5\ 3d^{10}\ 4s \rightarrow 3p^6\ 3d^8\ 4s + e^-$$

Ces résultats confirment l'origine atomique des résonances observées dans le nickel et le cuivre métalliques ; ils montrent également qu'il est justifié d'attribuer à un état final à deux trous dans la bande d ($3d^8$) le satellite de la bande de valence.



Angle-integrated photoelectron energy distributions from Cu(100) for different photon energies ($h\nu$) with s-polarized light. Satellite peaks are seen at 14.6 and 11.8 eV below E_F which show resonant enhancement at the Cu $3p$ core-level threshold ($h\nu \sim 76$ eV).



Partial cross sections for the two-electron resonance channels (total denotes Auger plus satellite) described in Fig. 3, normalized to the step height of the absorption coefficient at the $3p$ threshold [$\mu_{(3p)} = 3.6 \times 10^5$ cm^{-1} for Ni (Ref. 13) and $\mu_{(3p)} = 1.4 \times 10^5$ cm^{-1} for Cu (Ref. 6) using the area under the $3d$-emission peak below the $3p$ threshold for calibration].

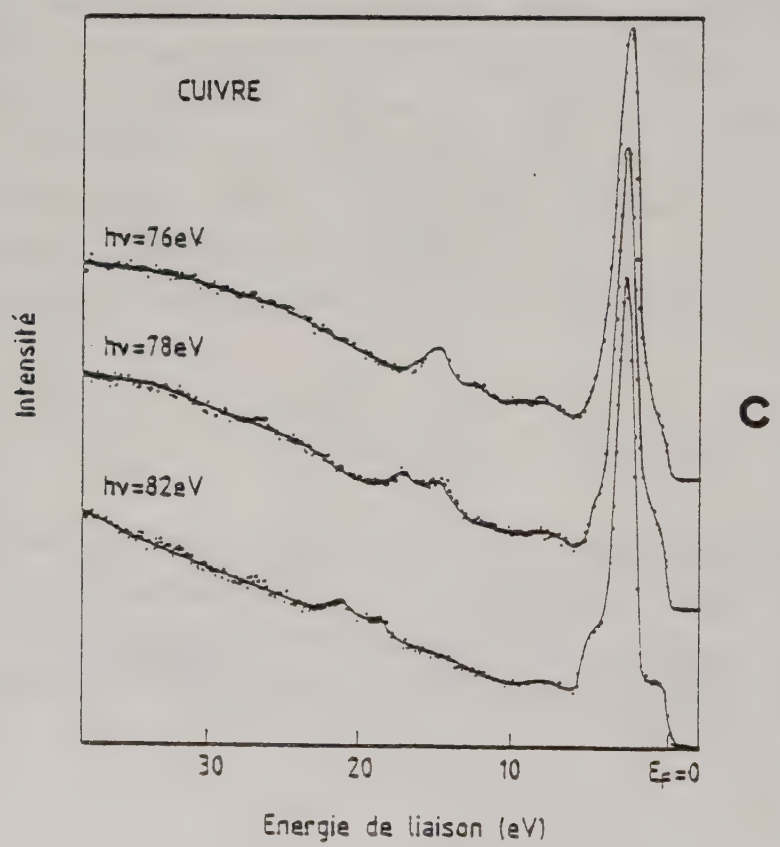


Figure IV.10 - Résonance du satellite mesurée dans le cuivre solide.

a) et b) d'après Iwan et al. / 47 /.

c) nos résultats normalisés à l'intensité d'émission des niveaux 3d.

IV - COMPARAISON SOLIDE/VAPEUR

Une analyse comparée des résultats obtenus par Iwan et al. sur le cuivre solide (figure IV.10), et des résultats que nous avons obtenus avec une vapeur, nous permet de conclure que les deux systèmes ont des comportements très semblables :

* Dans les deux cas, il y a, à la résonance, deux satellites distants d'environ 3 eV, le plus intense étant celui qui a la plus faible énergie cinétique. Ils se situent à 12 eV et 9 eV de l'état fondamental de l'ion Cu^+ pour la vapeur et à 14,6 eV et 11,8 eV du niveau de Fermi dans le nickel.

* Les intensités relatives des satellites et du pic principal à la résonance sont du même ordre de grandeur :

$$\frac{I\ (^1G)}{I\ (\text{pic principal})} \sim 15\ \%\ \text{pour Cu atomique}$$

$$\frac{I\ (\text{sat. à } 14{,}6\ \text{eV})}{I\ (\text{bande d})} \sim 10\ \%\ \text{pour Cu métallique}$$

* Il n'est toutefois pas possible de comparer les profils de résonance, le pic Auger du solide apparaissant dans le satellite à la résonance.

Sachant que le cuivre a des configurations très voisines dans le solide et dans la vapeur, on peut conclure que des effets analogues, en ce qui concerne la résonance, ont des origines analogues. Les couplages entre atomes étant quasi-inexistants dans la vapeur, il nous semble alors tout à fait légitime d'associer les résonances observées dans les métaux de transition (cuivre et nickel) au caractère localisé des électrons 3d, et de considérer dans le solide des excitations quasi-atomiques. De plus, les résultats obtenus en spectroscopie Auger par Sawatzky / 59 / sur ces mêmes métaux s'interprètent de la même

façon : la finesse des raies correspondant à la désexcitation Auger $L_{23}\ M_{45}\ M_{45}$ ne peut se comprendre que dans la limite atomique de leur modèle.

L'étude du cuivre vapeur a mis en évidence la prépondérance du multiplet ^1G de la configuration $3d^8 4s^2$ à la resonance. C'est l'hypothèse qu'avait faite Martensson et Johansson / 60 / pour retrouver les positions des satellites observés dans les solides : ils considèrent pour cela un cycle thermodynamique simple (atome dans le métal → atome isolé → atome isolé dans un état excité → retour de l'atome excité dans le métal) et supposent un écrantage complet des trous 3d par les électrons 4s (cas du nickel) ou 4s et 4p (cas du cuivre).

V - Conclusion

Cette expérience nous a permis de confirmer les hypothèses faites lors de l'interprétation des spectres de photoémission du nickel solide, en particulier le rôle des corrélations intraatomiques dans l'origine du satellite de la bande de valence ; en effet, elles seules peuvent donner lieu à l'existence d'états finaux à deux trous dans la bande d pour une énergie de photons inférieure à l'énergie d'excitation des électrons 3p.

De plus, nous avons vu que l'existence de niveaux 3d vides n'était pas indispensable pour observer une résonance dans un état final $3d^8$; il semble toutefois que ces niveaux vides influent fortement sur l'intensité de la résonance qui est presque dix fois plus forte dans le nickel que dans le cuivre.

V - ETUDE DE LA RESONANCE DANS DIFFERENTS SYSTEMES A BANDE d PARTIELLEMENT REMPLIE

L'image utilisée par C. Guillot et al. / 28 / pour interpréter la résonance qu'ils avaient observée sur la face (100) du nickel nécessitait la présence de niveaux 3d vides : ils admettaient en effet que l'état fondamental du nickel métallique pouvait être considéré, du point de vue des propriétés électroniques, comme la superposition de différentes configurations atomiques, mais principalement $3d^9 4s$ et $3d^{10}$, la première étant à l'origine du satellite et de la résonance. Par la suite, Penn / 31 / a confirmé ce rôle prépondérant joué par les niveaux 3d vides : la diffusion d'un électron dans un état s-p vide est certes possible, mais elle a une faible probabilité d'existence et ne doit pas conduire à une résonance aiguë, la bande s-p étant très large dans les solides. Tréglia et al. / 35 / ont montré que dans les métaux de transition à bande d incomplète, les corrélations induisent une déformation du spectre à une particule et doivent être à l'origine d'un satellite de la bande de valence plus ou moins intense selon les métaux considérés.

Cependant, Iwan et al. / 47 / ont observé un satellite résonnant au seuil d'excitation des niveaux 3p du cuivre, métal à bande d totalement remplie. Davis et Feldkamp / 61 / ont expliqué cet effet en prenant en compte la forte interaction entre un électron de conduction 4s-4p et les deux trous liés. Nous avons observé une résonance analogue dans le cuivre vapeur. Toutefois, dans ces deux cas, l'intensité du satellite à la résonance reste faible : 10 % du pic principal.

Enfin, Clauberg et al. / 62 / ont obtenu une forte polarisation de spin du satellite du nickel, à la résonance, confirmant ainsi le rôle prépondérant joué par les niveaux 3d vides. En effet, comme cela avait été prévu par Feldkamp et Davis / 63 / la polarisation du satellite peut être expliquée comme suit : au seuil, seuls les électrons 3p de spin minoritaire ($3p \downarrow$) peuvent être excités vers les niveaux $3d \downarrow$ vides, la bande $3d \uparrow$ étant complètement remplie dans le nickel.

Nous avons voulu tester l'influence du remplissage de la bande d de façon plus quantitative. Pour cela nous avons étudié d'autres systèmes à bande d incomplète : le nickel hydrogéné puis d'autres métaux de transition, le cobalt, le fer et le chrome. Le nickel hydrogéné est un composé dont les propriétés électroniques sont voisines de celles du nickel, mais dont le taux de remplissage de la bande d est plus important.

I - NICKEL HYDROGÉNÉ

Le nickel hydrogéné est un alliage dont les propriétés sont relativement bien connues, tant d'un point de vue expérimental que théorique. C'est un composé instable à la température ambiante et il sera nécessaire de travailler à basse température. Les échantillons peuvent être préparés soit par implantation ionique, soit par charge électrolytique : dans les deux cas, le composé est ferromagnétique aux faibles concentrations en hydrogène et non magnétique ensuite. Ainsi, A. Traverse et al. / 64 / ont mesuré l'aimantation de différents composés NiHx préparés par implantation en fonction de la concentration en hydrogène : ils trouvent une loi linéaire qui s'annule pour $x = 0,83 \pm 0,10$. Ce résultat est identique à ce qui a été trouvé pour des échantillons préparés électrolytiquement.

La structure de bandes calculée pour le composé NiH par Gupta et Burger / 65 / conduit à un résultat compatible avec les mesures d'aimantation : les trous dans la bande d qui existent dans le métal sont remplis dans l'hydrure. L'évolution de l'aimantation des alliages NiHx en fonction de la concentration en hydrogène indique une variation continue de la structure de bandes lorsque l'hydrogène est implanté dans le nickel. Il n'est cependant pas évident que le nombre d'états d situés sous le niveau de Fermi soit directement proportionnel à la concentration en hydrogène.

C'est toutefois le résultat obtenu par le calcul par Bansil et al. / 66 / dans le composé isoélectronique PdHx.

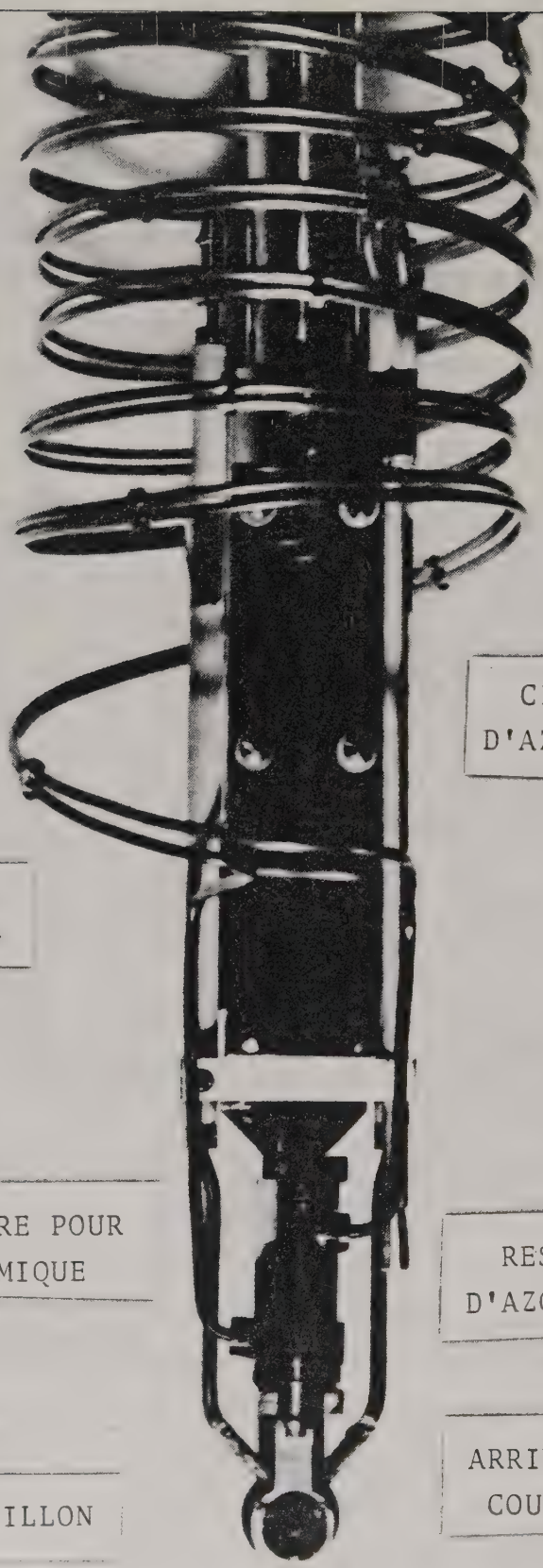


Figure V.1 - Porte-échantillon refroidi.

1 - Conditions expérimentales

La mesure de la résistivité d'un film de NiH en fonction de la température, faite par Brossard et al. / 67 /, a montré que la désorption de l'hydrogène se produit pour une température voisine de 210 K, température pour laquelle la résistivité chute brutalement. Un premier stade de désorption partielle est observé pour une température voisine de 150 K. Afin d'avoir un système stable dans le temps, nous avons utilisé un porte-échantillon refroidi qui nous a permis de maintenir les cristaux de nickel à une température voisine de celle de l'azote liquide (77 K) pendant toute la durée de l'expérience. Ce porte-échantillon est représenté ci-contre (figure V.1).

Après la procédure de nettoyage et le contrôle de propreté classiques de l'échantillon de nickel, celui-ci est hydrogéné in situ, à basse température, par bombardement d'ions, dans les conditions suivantes : pression d'hydrogène : 6.10^{-5} Torr, courant d'ions mesuré sur l'échantillon : 3 µA, énergie des ions : 1 keV.

En se référant aux calculs de Schiott / 68 /, on détermine qu'en accélérant les ions avec un potentiel de 1 keV, le profil d'implantation de l'hydrogène dans le nickel est à peu près gaussien, le maximum de la gaussienne étant à 67 Å de la surface, sa demi-largeur étant de 100 Å. En première approximation, on peut considérer que la densité d'hydrogène est uniforme sur une profondeur de 120 Å. On ne sait toutefois pas quelle est la composition des premières couches de surface, surtout lorsque l'échantillon est maintenu sous ultra-vide.

En analysant au spectromètre de masses la composition des ions formés dans une atmosphère d'hydrogène de 6.10^{-5} Torr on trouve environ 20 % d'ions H^+ et 80 % d'ions H_2^+. Si on suppose que c'est la proportion d'ions H^+ et H_2^+ qui arrivent sur l'échantillon de nickel, on obtient le composé NiH au bout de 45 minutes de bombardement ionique, dans les conditions indiquées ci-dessus.

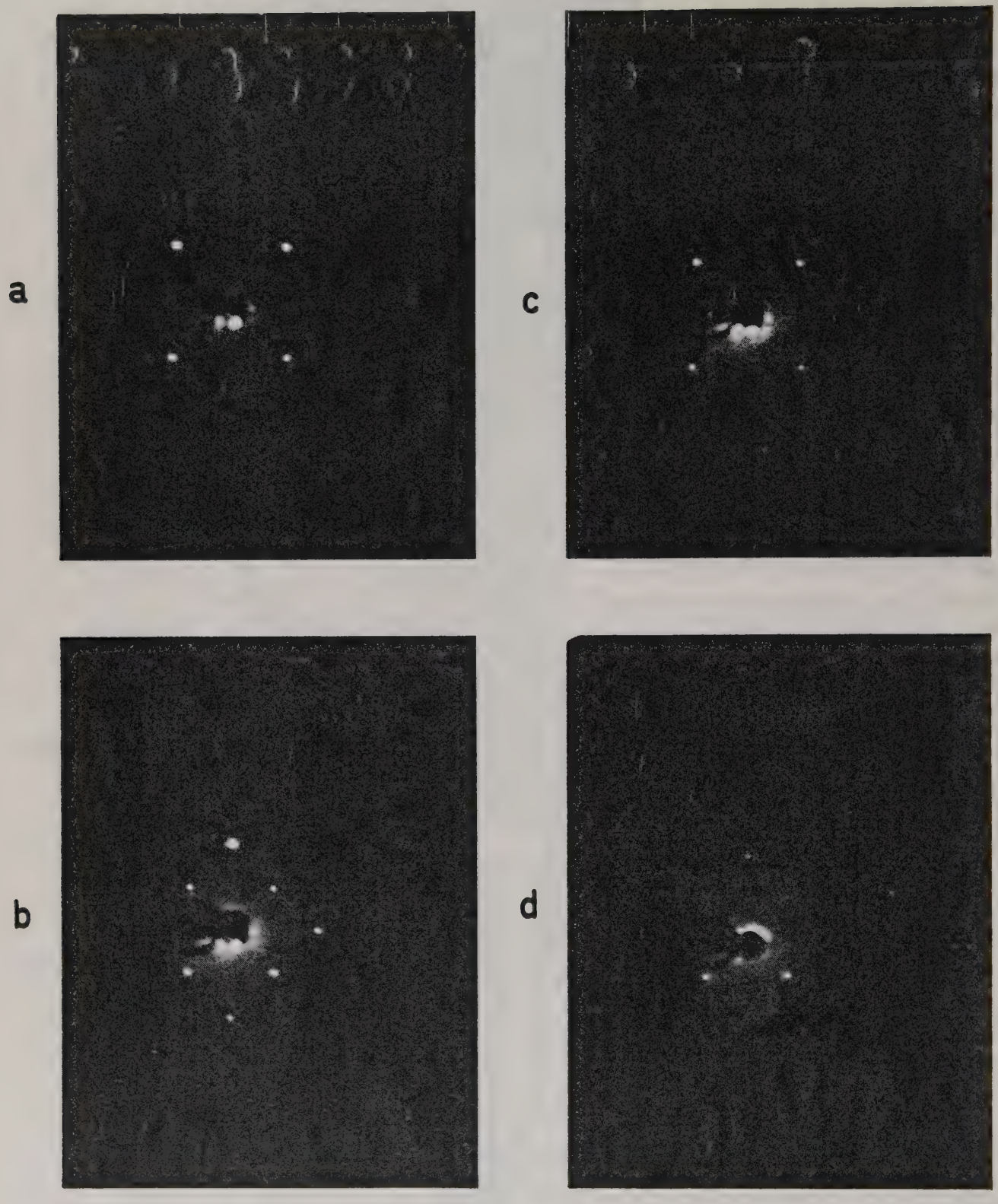


Figure V.2 - Diagrammes de diffraction d'électrons lents obtenus sur le nickel avant (a et b) et après (c et d) hydrogénation.

a et c : énergie primaire des électrons = 70 eV

b et d : énergie primaire des électrons = 115 eV.

Nous avons préparé ce composé, puis contrôlé sa qualité cristalline et sa propreté de surface par diffraction d'électrons lents et spectroscopie Auger. On n'observe pas de pollution notable, cependant l'ordre cristallin de surface est détérioré comme l'atteste la diminution d'intensité des taches de diffraction d'électrons lents et l'apparition d'un fond continu (figure V.2). Nous supposerons toutefois que la qualité de la surface est suffisante pour qu'une analyse angulaire des électrons photoémis soit significative.

2 - Structure de bandes

Nous avons d'abord analysé les électrons photoémis selon la normale à une face (110) de nickel hydrogéné, en faisant varier l'énergie des photons entre 20 eV et 88 eV.

Nous en avons déduit la structure de bandes selon ΓKX, en faisant les mêmes hypothèses que pour le nickel pur. Cette structure de bandes est représentée ci-contre (figure V.3). On remarque, en comparant ce résultat à la structure de bande expérimentale du nickel (figures III.1 et III.2) les points suivants :

- les bandes d sont peu modifiées par la présence de l'hydrogène ;
- on observe toutefois, au voisinage du point X, des structures à 1,2 eV du niveau de Fermi. On peut penser à des transitions indirectes à partir du maximum de densité d'états Γ'_{25}, inexistantes dans le nickel, mais rendues possibles dans le composé par le désordre cristallin créé par le bombardement d'ions ;
- seule la bande Σ_1 de forte énergie de liaison est nettement déplacée. Elle semble en effet disperser entre 8 eV au point X_1 et 14,5 eV au point Γ_1, alors qu'on a respectivement 3 eV et 8,5 eV pour les points X_1 et Γ_1 du nickel pur.

Ces résultats sont en relativement bon accord avec les calculs de Gupta et Burger / 65 /. En effet, si on compare les

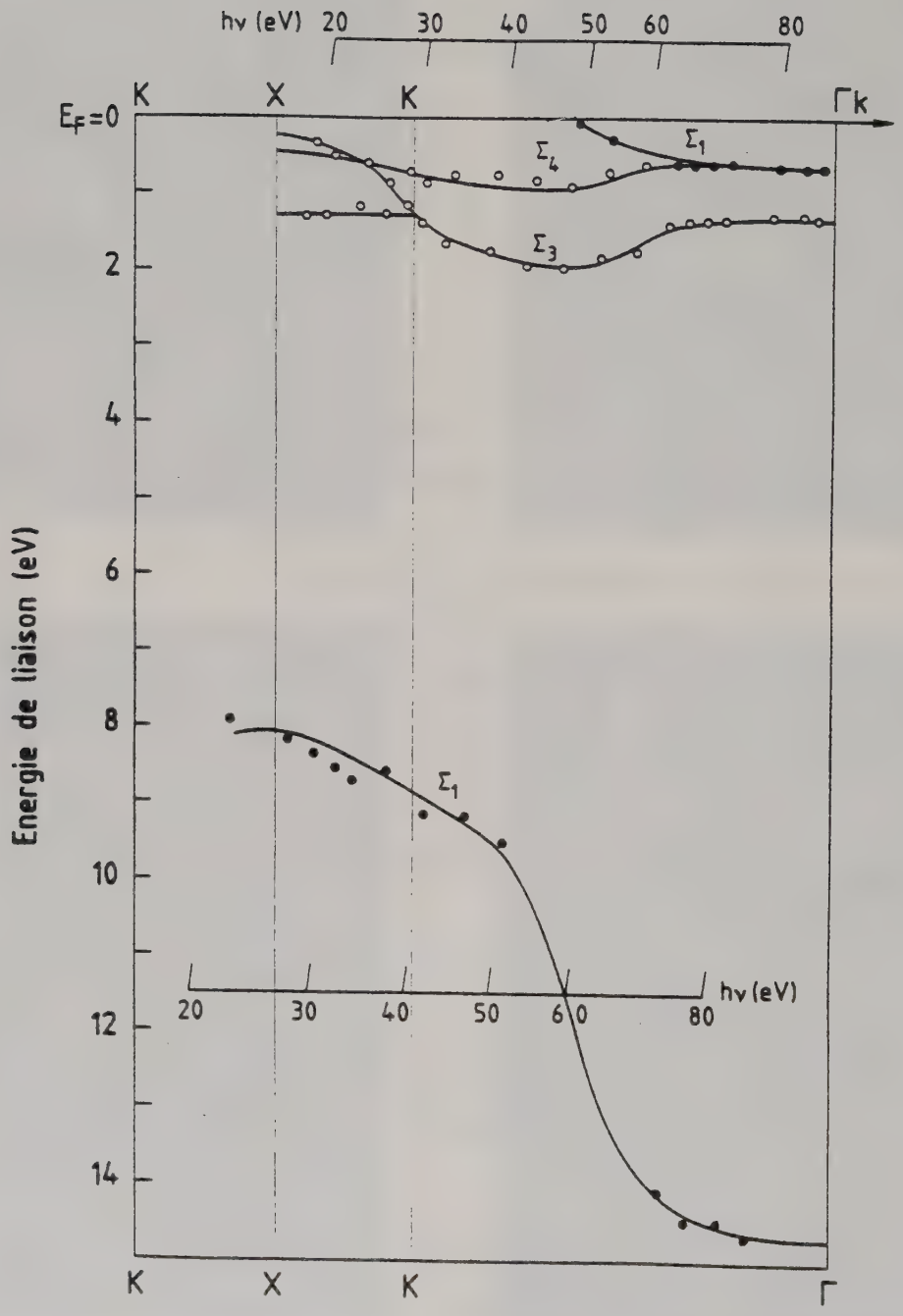


Figure V.3 - Structure de bandes expérimentale du nickel hydrogéné selon la direction ΓKX.

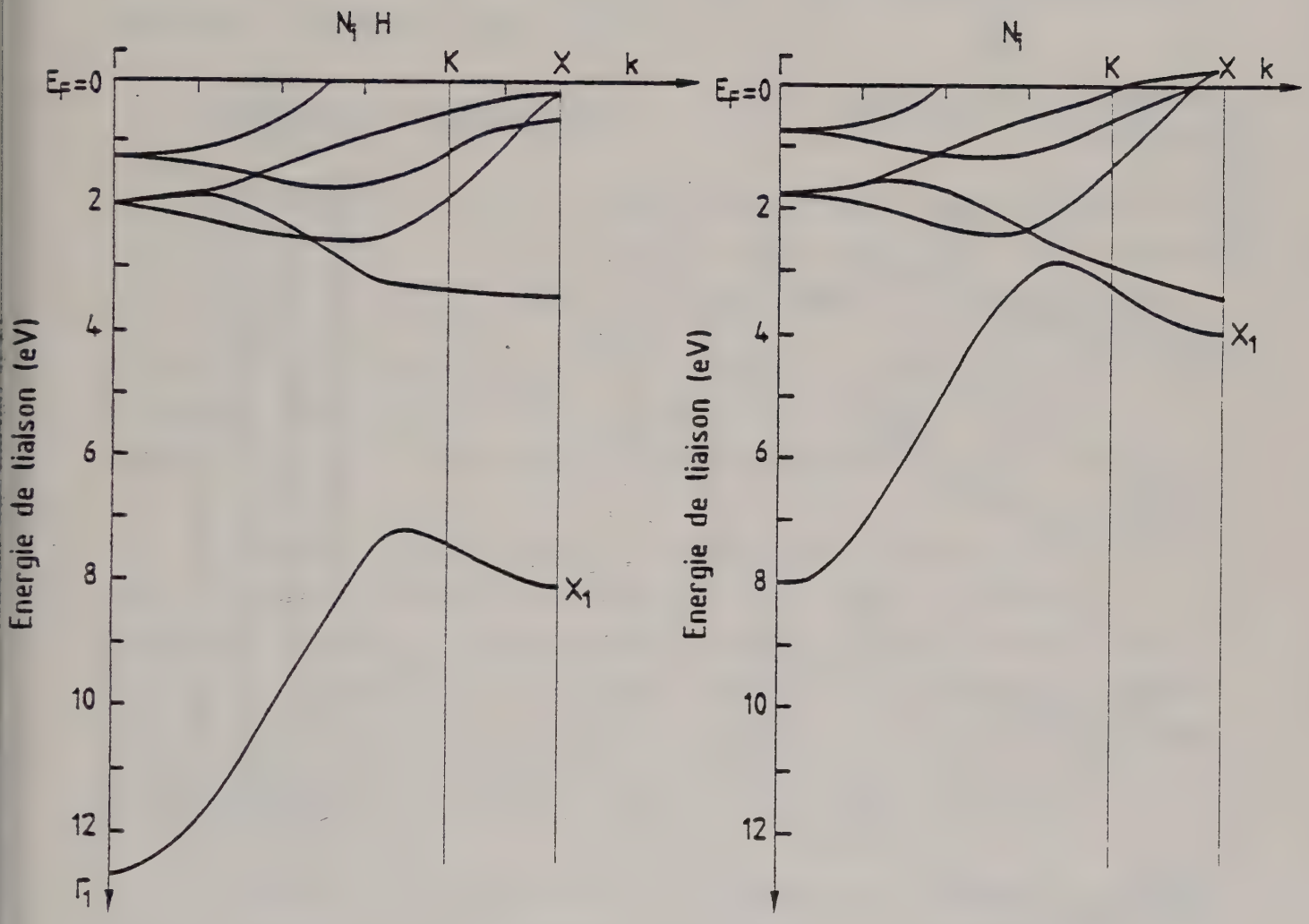


Figure V.4 - d'après Gupta et Burger (référence / 65 /).
Comparaison entre les structures de bandes calculées selon ΓKX dans Ni et NiH.

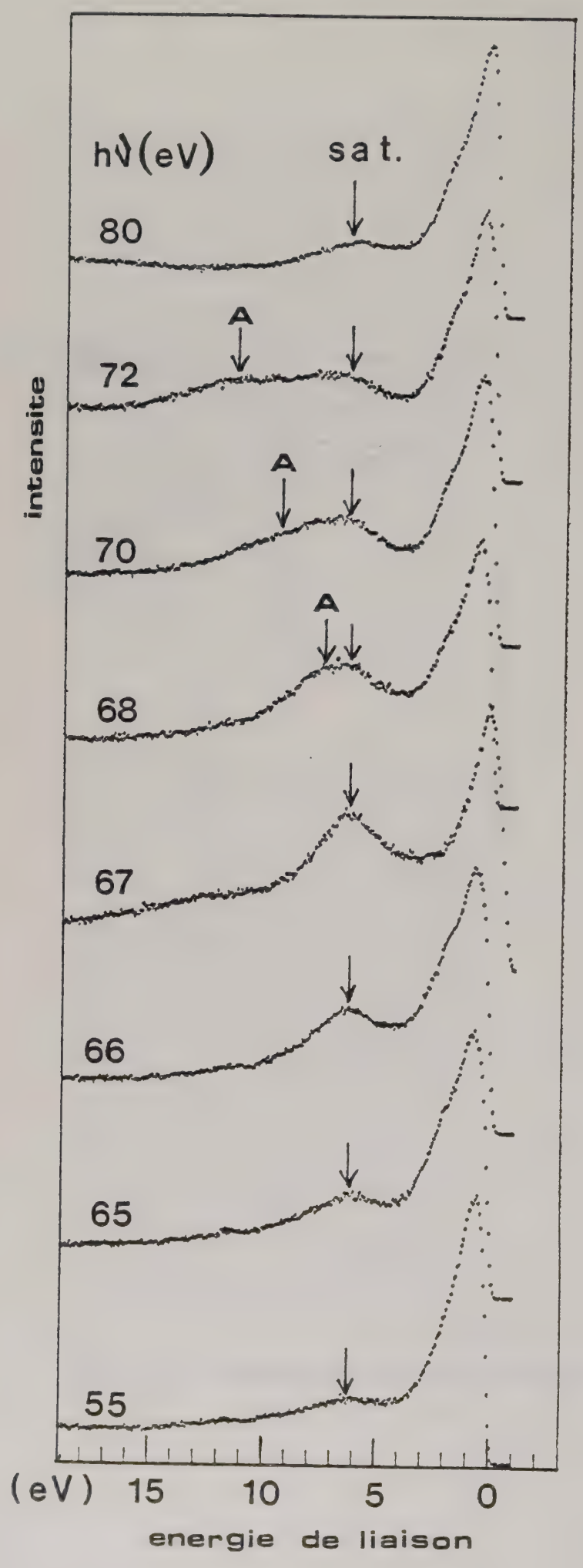


Figure V.5 - Spectres de photoémission obtenus sur le nickel hydrogéné avec des photons dont l'énergie est comprise entre 55 eV et 80 eV. On observe le satellite (à 6 eV environ du niveau de Fermi) et le pic Auger (A) à énergie cinétique constante.

structures de bandes qu'ils ont calculées pour le nickel et NiH (figure V.4) on remarque que les bandes sont peu modifiées près du niveau de Fermi (le remplissage des niveaux 3d vides s'opère pour un déplacement du niveau de Fermi de quelques centaines de millivolts), par contre, l'interaction métal-hydrogène abaisse fortement les états métalliques Γ_1 et X_1.

3 - Satellite et résonance

On observe, dans le nickel hydrogéné, un satellite de la bande de valence, à 6 eV du niveau de Fermi, tout à fait analogue à celui qui est obtenu avec un échantillon de nickel pur. De plus, comme nous l'avons indiqué ci-dessus, la largeur de la bande d mesurée expérimentalement est la même dans le composé que dans le métal, donc plus étroite que ne le prévoit le calcul. Cela indique que les corrélations restent importantes dans l'hydrure.

Lorsqu'on fait varier l'énergie des photons autour du seuil d'excitation des électrons 3p du nickel, l'intensité du satellite comparé au pic principal passe par un maximum. Les résultats présentés sur la figure V.5 ont été obtenus à la normale à une face (100) de nickel hydrogéné. Pour une énergie de photons supérieure à celle de la résonance on observe le pic d'émission Auger (noté A) à énergie cinétique constante.

Pour pouvoir comparer les intensités relatives des résonances observées dans le nickel et dans NiH, nous avons enregistré les spectres de photoémission, à la résonance, à basse température sur le composé NiH puis sur l'échantillon de nickel après passage à la température ambiante et désorption de l'hydrogène.

Les deux spectres sont représentés (ci-après (figure V.6). Ils mettent en évidence :

1°) que le deuxième satellite, à 13 eV du niveau de Fermi, qui a été attribué à une transition dans le nickel pur, vers

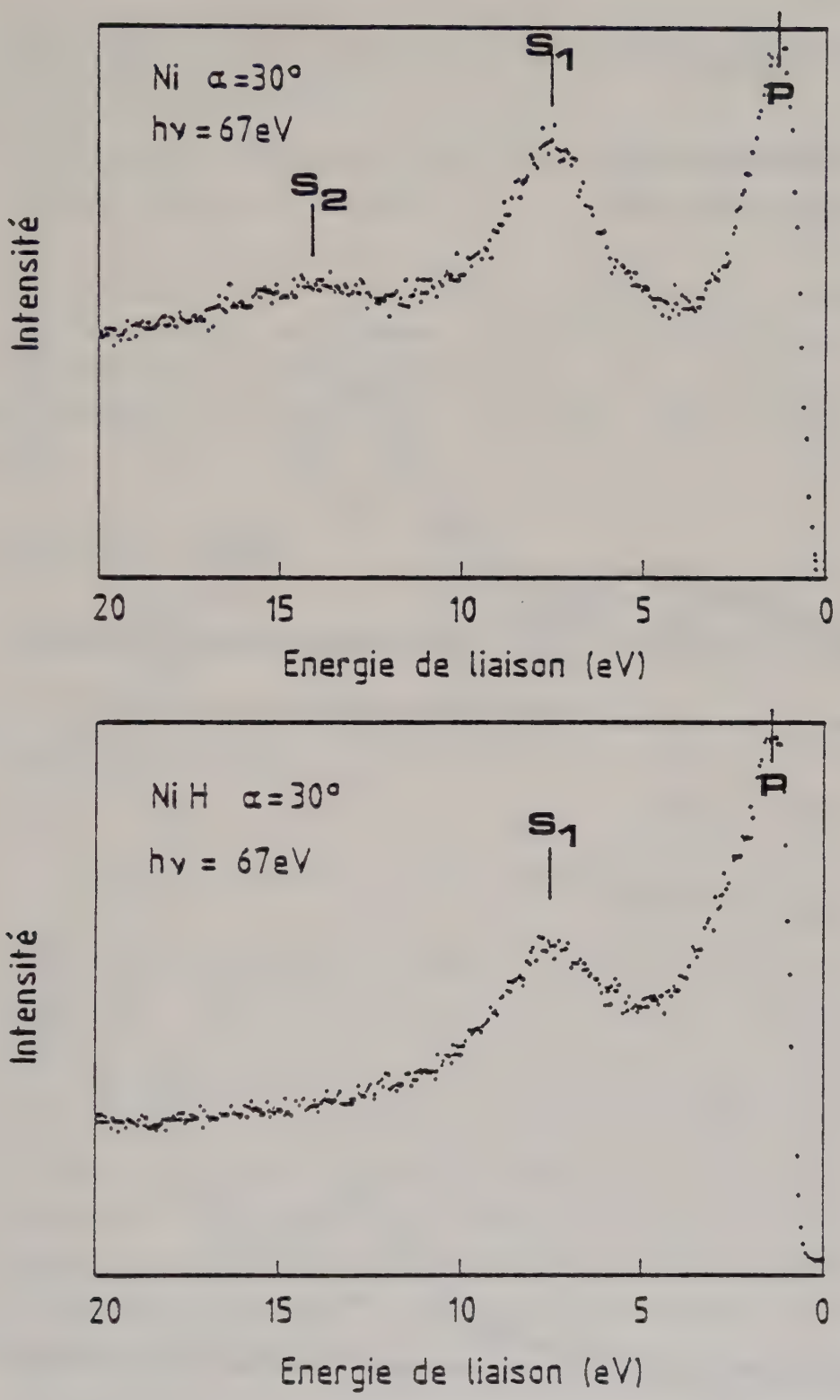


Figure V.6 - Comparaison entre les spectres obtenus à la résonance ($h\upsilon$ = 67 eV) dans Ni et NiH.

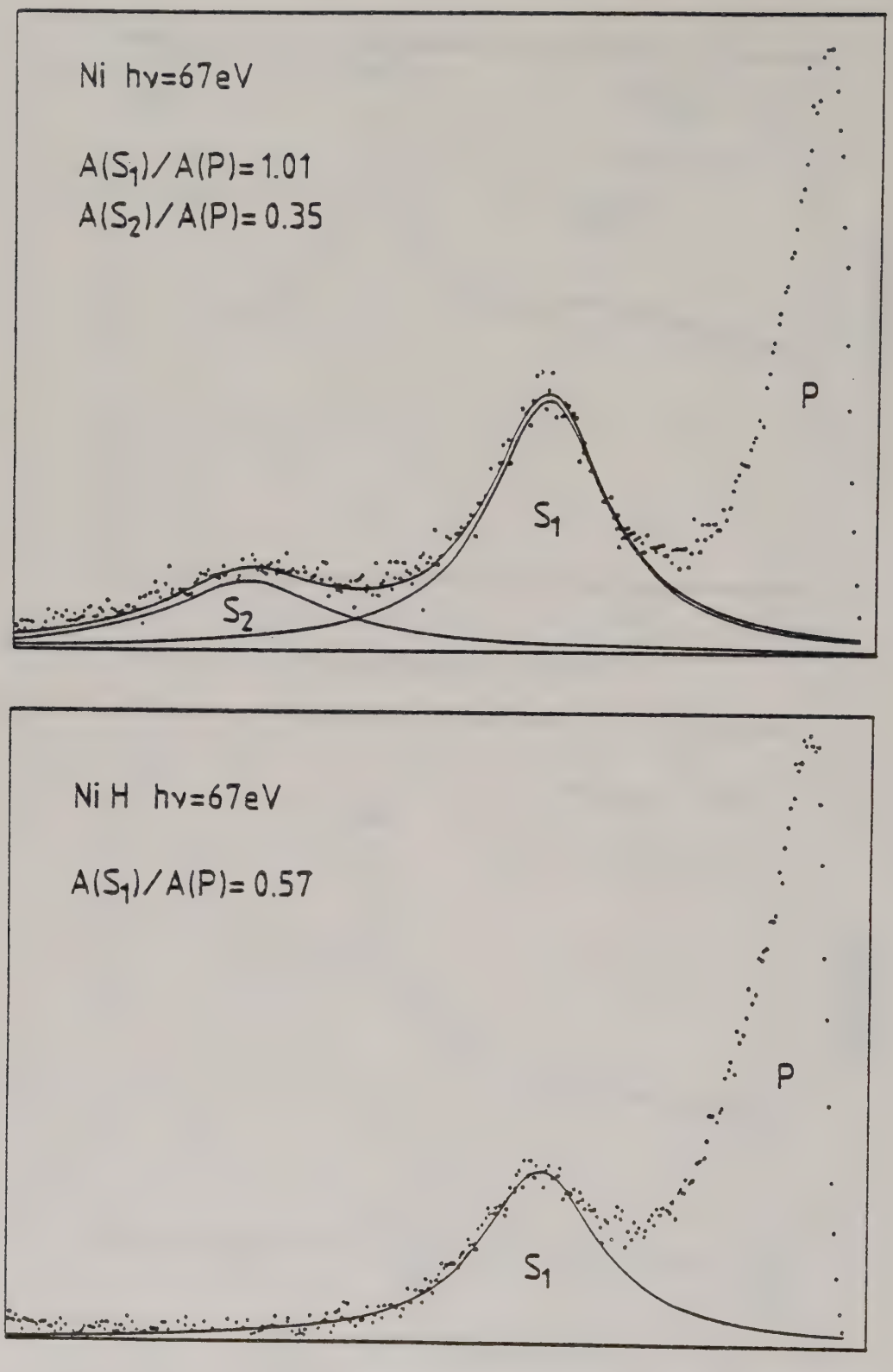


Figure V.7 - Evaluation de l'aire des satellites à la résonance dans Ni et NiH. Les pics sont assimilés à des Lorentziennes.

un état final à trois trous ($3d^7$) n'existe pratiquement plus dans l'hydrure de nickel.

2°) que l'intensité du premier satellite, à la résonance a nettement diminué dans le composé.

On a soustrait un fond continu décroissant jusqu'au niveau de Fermi, puis, en prenant des profils Lorentziens on a évalué les aires des différents satellites (S_1 et S_2) et comparé les aires obtenues à celle du pic principal. On a trouvé (cf. figure V.7) :

- pour l'échantillon Ni :

$$\frac{A(S_1)}{A(P)} = 1{,}01 \qquad \text{et} \qquad \frac{A(S_2)}{A(P)} = 0{,}35$$

- pour l'échantillon NiH :

$$\frac{A(S_1)}{A(P)} = 0{,}57 \qquad \text{et} \qquad A(S_2) \sim 0.$$

Il y a donc presque un rapport 2 entre l'intensité du premier satellite à la résonance dans le nickel et NiH, et le deuxième satellite a totalement disparu. On peut attribuer cet effet à un remplissage de la bande d plus grand dans l'hydrure. De plus, la valeur de $A(S_1)/A(P)$ mesurée dans l'hydrure intermédiaire entre les valeurs mesurées également à la résonance dans le nickel (~ 1) et dans le cuivre ($\sim 0{,}1$) est bien cohérente avec un taux de remplissage des niveaux 3d de NiH compris entre ceux du nickel et du cuivre. On se gardera toutefois d'en tirer des conclusions quantitatives.

En effet, si nous nous sommes placés dans des conditions expérimentales telles que nous pensons avoir préparé NiH, nous n'avons, dans l'enceinte expérimentale, aucun moyen de contrôler la composition réelle du composé NiHx que nous avons préparé. De plus, en travaillant avec des films minces, on aurait pu, grâce à des mesures de résistivité évaluer la composition

moyenne des échantillons, mais on n'aurait toujours pas eu de renseignements sur la composition au voisinage de la surface qui est en fait la région qu'on teste en photoémission dans la gamme d'énergies qui nous intéresse.

Ces expériences ont cependant mis en évidence le déplacement prévu des points Γ_1 et X_1 vers les fortes énergies de liaison dû à l'interaction métal-hydrogène. De plus, l'intensité du satellite mesurée à la résonance tend à confirmer le rôle prépondérant joué par les niveaux 3d vides dans ce processus.

II - AUTRES MÉTAUX DE TRANSITION

Nous avons poursuivi cette étude en analysant les spectres de photoémission obtenus sur d'autres métaux de transition de la série 3d (le chrome, le fer et le cobalt) au voisinage du seuil d'excitation des électrons 3p. Le manganèse (situé dans la classification périodique des éléments entre le chrome et le fer) n'a pas été étudié pour des raisons de faisabilité expérimentale : il est très difficile d'en préparer des surfaces suffisamment propres.

1 - Conditions expérimentales

Le fer et le chrome ont, à la température ambiante, la structure cristalline cubique centrée ; le cobalt est hexagonal compact. Nous avons étudié des échantillons monocristallins dont les surfaces étaient les faces (110) pour le chrome et le fer et (0001) pour le cobalt. Les échantillons sont polis mécaniquement, puis électrolytiquement ; leur orientation est contrôlée par un diagramme de Laue, puis ils sont placés sous ultra-vide dans l'enceinte expérimentale. Après plusieurs cycles de bombardement ionique-recuit sous ultra-vide, les principales impuretés observées sur les surfaces par spectroscopie Auger sont le carbone et l'azote : le bombardement ionique élimine totalement le carbone

mais enrichit la surface en azote, le recuit qui permet de recristalliser la surface élimine l'azote mais favorise la diffusion du carbone contenu dans l'échantillon vers la surface.

Pour le chrome, la meilleure surface a été obtenue à la suite d'un bombardement d'ions d'argon de 1 keV pendant dix heures, l'échantillon étant maintenu à une température voisine de 500°C. La contamination de la surface par le carbone est alors inférieure à 3 % d'une monocouche, les autres impuretés sont absentes, et la surface est bien recristallisée comme l'attestent les diagrammes de diffraction d'électrons lents. Pour le fer et le cobalt, la procédure de nettoyage a été la même. La contamination résiduelle de la surface est également due au carbone. Nous n'avons cependant pas obtenu des surfaces bien recristallisées (les taches du diagramme de diffraction d'électrons lents étaient diffuses) car nous n'avons jamais chauffé les échantillons à une température supérieure à 600°C de façon à éviter les transitions de phase cristalline.

La réactivité des échantillons nous impose de procéder au nettoyage des surfaces après trois à quatre heures d'étude en photoémission dans un vide résiduel de 2.10^{-10} Torr. Etant donnée la nature de l'étude que nous voulons faire, il est indispensable de s'assurer de la bonne qualité chimique des surfaces. En effet, les gaz résiduels dans l'enceinte expérimentale sont le monoxyde de carbone et l'hydrogène, puis en quantité moindre, l'eau, l'oxygène, l'azote et les gaz rares atmosphériques. Or, l'oxygène, le monoxyde de carbone ou le carbone adsorbés sur des métaux, donnent lieu, en photoémission à des structures situées dans la gamme d'énergie 4 eV - 13 eV du niveau de Fermi. C'est précisément la région des spectres que nous devons explorer pour étudier les éventuels satellites de corrélation dans ces métaux à bande d incomplète.

Nous avons réglé l'analyseur et le monochromateur de façon telle que la résolution énergétique de l'ensemble soit

inférieure ou égale à 200 meV. Nous avons utilisé l'optique d'entrée de l'analyseur pour laquelle la résolution angulaire, dans le plan d'incidence de la lumière est de 1°. Nous avons analysé les photoélectrons émis à la normale aux faces cristallines étudiées.

2 - Résultats expérimentaux

Nous avons travaillé avec des photons dont l'énergie était comprise entre 30 eV et 100 eV. Les spectres obtenus pour différentes énergies de photons sont représentés ci-après : chrome (figure V.8), fer (figure V.9), cobalt (figure V.10). On peut distinguer trois types de structures :

- Les pics situés juste sous le niveau de Fermi (de 0 à 3 eV) qui correspondent à une émission directe d'électrons de la bande de valence (principalement des électrons 3d).

- Le pic à énergie cinétique constante (noté A sur les figures) qui est dû aux électrons émis dans la transition Auger $M_{23}VV$.

- Le dernier pic, à énergie de liaison constante (5 eV à 7 eV du niveau de Fermi selon les éléments) qui peut correspondre à un état final à deux trous d corrélés sur le même atome. L'intensité de ce satellite varie avec l'énergie des photons excitateurs et présente un maximum au voisinage du seuil d'excitation des électrons 3p.

De façon à obtenir une mesure absolue de l'intensité de chaque pic, nous avons enregistré, pour chaque spectre de chrome et de fer, l'intensité de la lumière incidente. Ainsi, nous pouvons tracer les sections efficaces des différentes structures en fonction de l'énergie des photons incidents (figures V.11 et V.12) ; elles présentent toutes de fortes résonances au voisinage du seuil 3p. Pour éviter les problèmes liés à la soustraction du fond continu (qui, de toutes façons est assez plat) nous avons juste mesuré la hauteur des pics, à

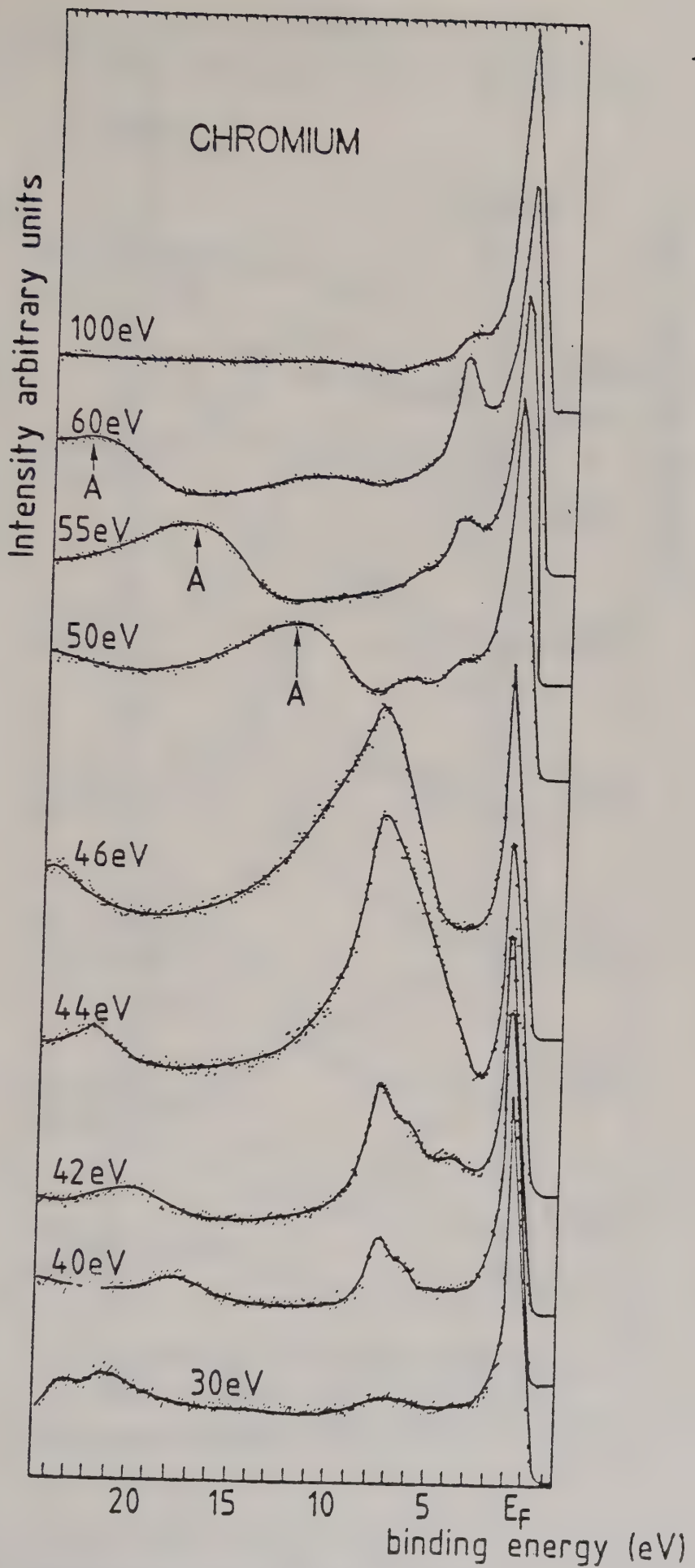


Figure V. 8 - Spectres de photoémission mesurés à la normale à une face (110) de chrome. L'angle d'incidence de la lumière est de 30°. L'énergie des photons est comprise entre 30 eV et 100 eV.

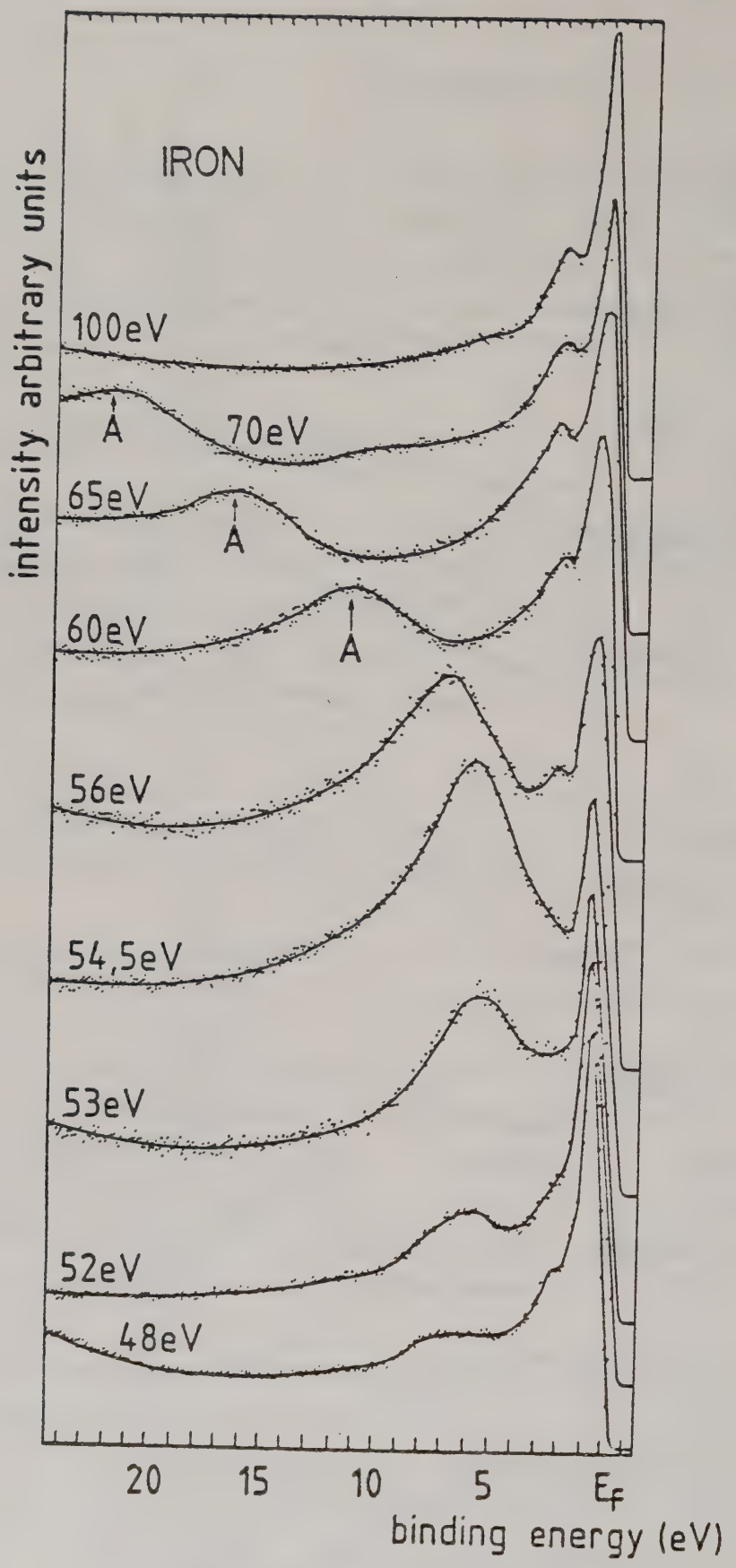


Figure V.9 - Spectres de photoémission mesurés à la normale à une face (110) de fer. L'angle d'incidence de la lumière est de 70°. L'énergie des photons est comprise entre 48 eV et 100 eV.

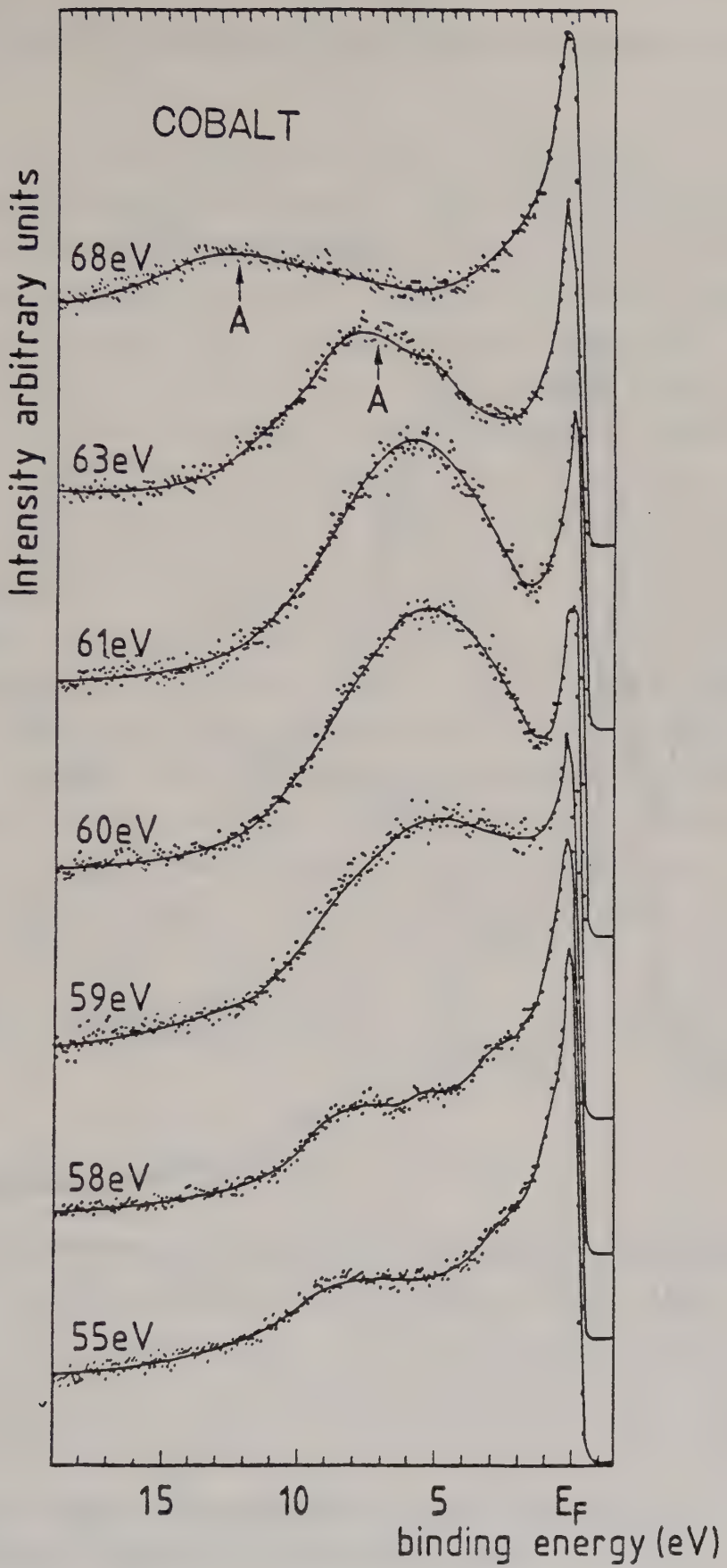


Figure V.10 - Spectres de photoémission mesurés à la normale à une face (000 1) de cobalt. L'angle d'incidence de la lumière est de 30°. L'énergie des photons est comprise entre 55 eV et 68 eV.

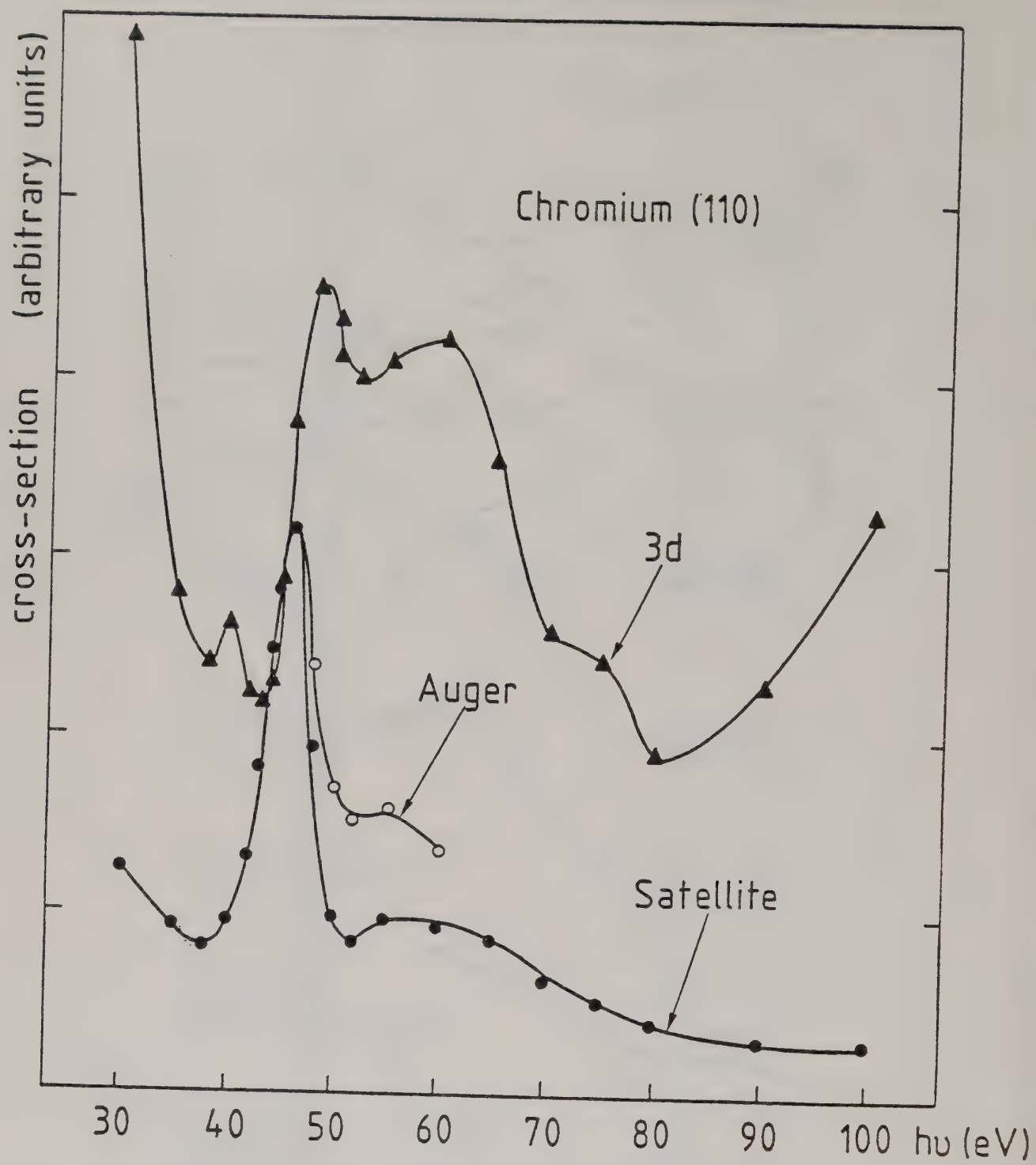


Figure V.11 - Intensités des différentes structures des spectres de photo-émission du chrome, en fonction de l'énergie des photons. La courbe marquée "3d" (Δ) représente la hauteur du pic situé juste sous le niveau de Fermi. La courbe marquée "satellite" (•) représente la hauteur du pic à énergie de liaison constante (7,5 eV du niveau de Fermi). La courbe notée "Auger" (o) représente la hauteur du pic Auger à énergie cinétique constante.

énergie de liaison constante pour les niveaux 3d et le satellite, ou à énergie cinétique constante pour les électrons Auger. Les courbes notées "3d" sur les figures V.11 et V.12 correspondent donc à des mesures de C.I.S. (Constant Initial State) à 0,5 eV du niveau de Fermi, les courbes notées "satellite" à des mesures d'intensités à 7,3 eV et 5,5 eV du niveau de Fermi pour le chrome et le fer respectivement, les courbes notées "Auger" à des mesures d'intensité du pic apparaissant à énergie cinétique constante pour une énergie de photons supérieure au seuil d'excitation des électrons 3p. Ainsi, à l'énergie d'apparition du pic Auger, on a la même mesure pour l'intensité du satellite et celle du pic Auger qu'on ne peut alors distinguer. Pour chaque métal, la position du satellite est déterminée sur des spectres où le pic Auger n'existe pas, c'est-à-dire sur des spectres obtenus avec des photons d'énergie inférieure à celle des niveaux 3p. En ce qui concerne la section efficace de l'émission directe de la bande de valence, on peut avoir des effets d'états finaux liés à la définition angulaire de nos mesures ; ces effets doivent toutefois rester petits comparés aux minima d'intensité observés à 42 eV sur le chrome et 52 eV sur le fer qui témoignent du couplage entre les électrons 3p et 3d.

3 - Position du satellite

Tout d'abord, nous allons comparer les positions des satellites mesurées sur les différents métaux. Reprenant l'image atomique utilisée lors de l'interprétation des résultats obtenus sur le nickel, le pic principal correspond à des électrons émis directement à partir de la bande de valence (principalement 3d) :

$$3p^6\ 3d^n\ 4s + h\nu \rightarrow 3p^6\ 3d^{n-1}\ 4s + e^-$$

et le satellite correspond à des électrons émis par des atomes laissés avec deux trous 3d sous le niveau de Fermi, plus un électron excité :

$$3p^6\ 3d^n\ 4s + h\nu \rightarrow 3p^6\ 3d^{n-2}\ 4s\ nl + e^-$$

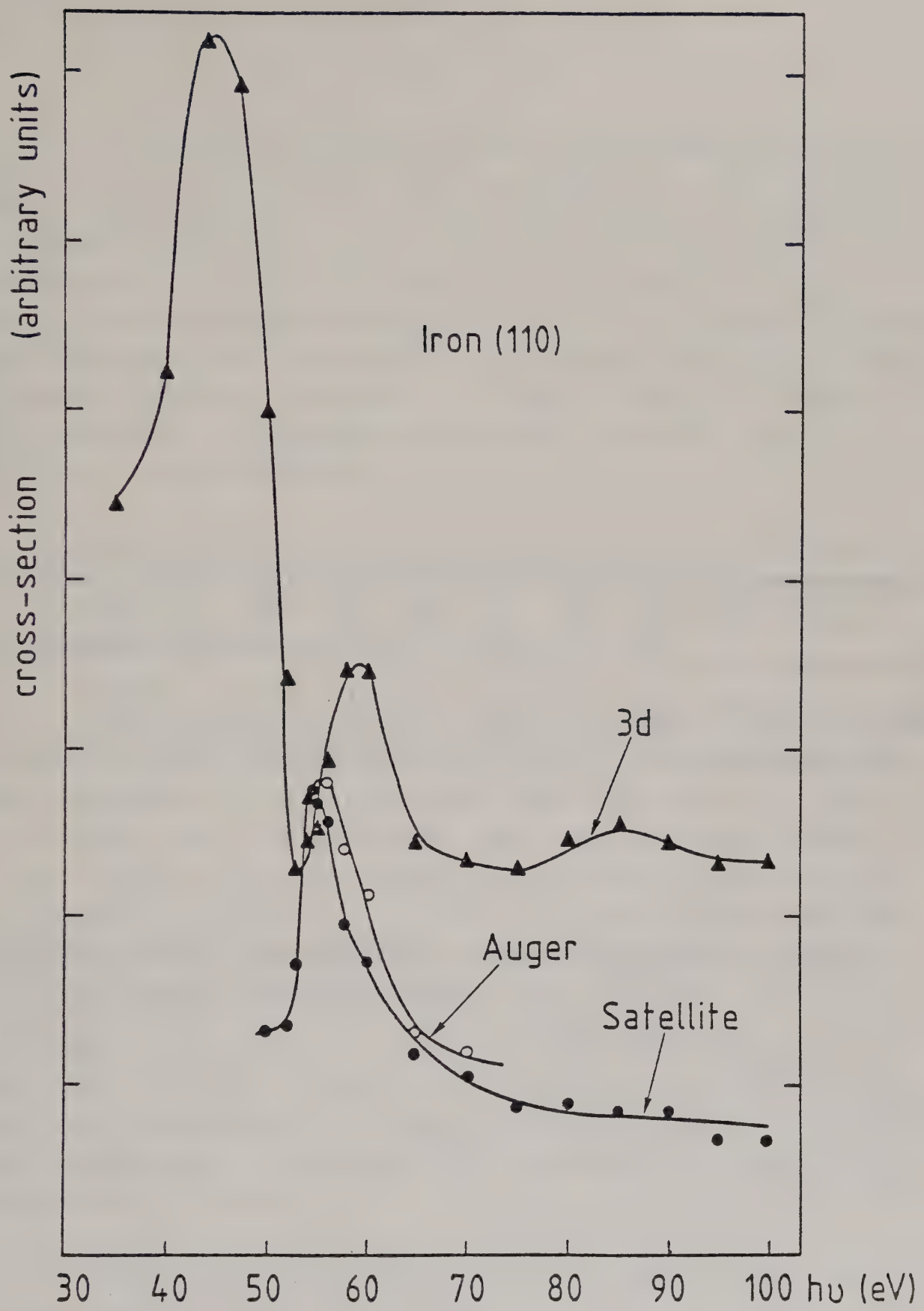


Figure V.12 - Intensités des différentes structures des spectres de photo-émission du fer, en fonction de l'énergie des photons. Les notations sont celles de la figure V.11.

	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
ΔE_{sat}	6.5±0.5	5.0±0.5	5.5±0.5	5.3±0.5	11±0.5

TABLEAU V.1 - Distance mesurée (en eV) entre le pic principal et le satellite pour différents métaux de transition.

L'électron excité (nl) étant principalement 3d ou 4s. Dans la limite atomique des forts couplages (U >> W), la distance entre le pic principal et le satellite est égale à U, paramètre de Hubbard. Dans les métaux de transition (U ∿ W), elle est supérieure à U / 35 /. Nous avons mesuré cet écart en énergie (ΔE_{sat}) dans différents métaux de transition. Les valeurs obtenues sont reportées sur le Tableau V.1. On constate que dans les métaux à bande d incomplète (chrome, fer, cobalt, nickel) ces valeurs ΔE_{sat} mesurées en photoémission sont très voisines ; pour le cuivre, elle est différente.

Cet écart en énergie (ΔE_{sat}) est fonction de l'énergie moyenne d'interaction entre les deux trous 3d créés sur le même site, de la façon dont ces deux trous sont écrantés, du remplissage et de la largeur de la bande d.

La faible dispersion des résultats obtenus sur les métaux à bande d incomplète (5,0 eV < ΔE_{sat} < 6,5 eV) suggère que l'énergie de corrélation entre deux trous 3d et les effets d'écrantage sont très similaires dans tous ces métaux. Toutefois, une évolution de la valeur de U le long de la série (on s'attendait à priori à des valeurs de U plus faibles dans les métaux à bande d moins remplies) peut être compensée par les effets liés au nombre d'électrons 3d de l'élément considéré. En effet, comme le montrent Tréglia et al. / 35 et 69 /, pour une même valeur de U/W, le satellite observé en photoémission sera plus loin du pic principal si la bande d est moins remplie : une position comparable du satellite dans le chrome et le nickel peut correspondre à une valeur de U, paramètre de Hubbard, plus faible dans le chrome.

Pour obtenir une information plus quantitative, nous allons comparer nos résultats expérimentaux aux calculs de Tréglia et al. / 35 /. Comme ils l'indiquent eux-mêmes, leur calcul est d'autant plus approché qu'on se rapproche du remplis-

sage moitié de la bande d puisqu'ils utilisent une théorie de perturbation fonction des paramètres $\frac{U}{W}$ et $(\frac{Ne}{10})$ $(1 - \frac{Ne}{10})$ où Ne est le nombre d'électrons d.

On a vu que dans le cas du nickel (Chapitre III) la position du satellite est bien reproduite pour une valeur de $\frac{U}{W}$ de 0,5. La largeur de la bande d du nickel étant voisine de 4 eV, cela correspond à une valeur du paramètre U de Hubbard de 2 eV. Pour le chrome (5 électrons 3d), Tréglia et al. / 35 / obtiennent une position du satellite à 6,5 eV des bandes d (valeur de ΔE_{sat} mesurée) pour une valeur de $\frac{U}{W}$ de 0,3. Selon Moruzzi et al. / 18 / la largeur de la bande d du chrome serait voisine de 6 eV. On en déduirait donc une valeur de U de 1,8 eV. Pour le fer et le cobalt, les valeurs de U ainsi déterminées sont également très voisines de 2 eV. Ces mesures de photo-émission nous amènent donc à conclure à une faible variation de la valeur du paramètre de Hubbard dans les métaux à bande d incomplète étudiés : chrome, fer, cobalt, nickel.

Dans le cas du cuivre, la valeur de ΔE_{sat} mesurée est nettement plus grande : 11 eV. On peut trouver à cela deux origines : la bande d du cuivre, totalement remplie, est plus étroite que celle des autres métaux. La variation n'est toutefois pas très brutale (3 eV dans le cuivre à comparer à 4 eV dans le nickel et 5 à 6 eV dans le cobalt, le fer, le chrome). Par contre, il existe une différence qualitative entre le cuivre et les autres métaux, liée au fait que la bande d est totalement remplie. Si on reprend l'image atomique, le processus qui correspond au satellite est :

$$3p^6\ 3d^n\ 4s + h\nu \rightarrow 3p^6\ 3d^{n-2}\ 4s\ nl + e^-$$

Dans le cuivre, l'électron nl excité est nécessairement un électron 4s-4p, alors que dans les autres métaux ce peut être un électron 3d. Les électrons d étant beaucoup plus localisés que les électrons s, ils écrantent davantage les trous créés sous le niveau de Fermi.

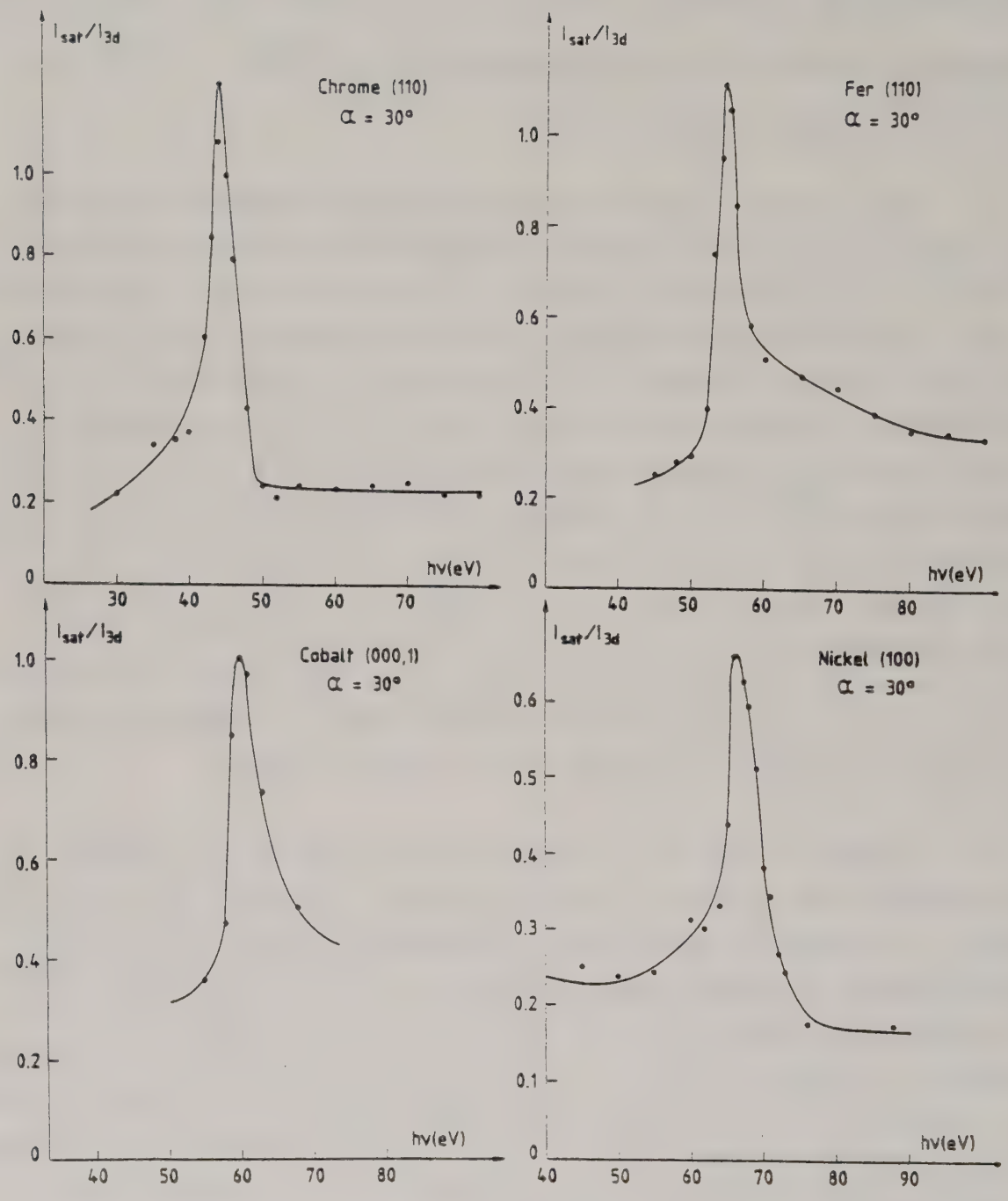


Figure V.13 - Profils de résonance du satellite de la bande de valence au voisinage du seuil d'excitation des électrons 3p dans le chrome (a), le fer (b), le cobalt (c) et le nickel (d). On a représenté l'intensité du satellite rapportée à celle du pic d'émission de la bande de valence (principalement 3d).

4 - Résonance

Sur la figure V.13, nous avons représenté, pour chaque élément, l'évolution de l'intensité du satellite comparée à celle du pic principal en fonction de l'énergie des photons. Dans tous ces métaux, le satellite présente un effet de résonance très marquée au voisinage du seuil d'excitation des électrons 3p. En utilisant des photons d'énergie plus élevée (130 eV pour le nickel, 100 eV pour le chrome et le fer) nous avons mesuré directement la position par rapport au niveau de Fermi, et la largeur des pics de photoémission correspondant aux niveaux 3p. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure V.14. Pour le fer et le nickel, le dédoublement dû au couplage spin-orbite est résolu, mais ce n'est pas le cas pour le chrome. De plus, pour le nickel on observe clairement un satellite à 6 eV environ de la raie principale. Nous avons ainsi une mesure directe des énergies de liaison des niveaux 3p (légèrement différentes de celles tabulées par Bearden et Burr / 70 /) qu'il est alors possible de comparer aux énergies de photons correspondant à la résonance du satellite. Les résultats obtenus sont donnés sur le Tableau V.2. On remarque alors que, contrairement à ce qui se passe dans le nickel, dans le chrome et le fer, la résonance a lieu à une énergie plus élevée que l'énergie d'excitation des électrons 3p juste au-dessus du niveau de Fermi. Si on reprend l'hypothèse atomique utilisée pour décrire les résonances et étayée par les résultats obtenus sur la vapeur de cuivre, à la résonance il y a couplage entre les deux processus :

$$3p^6\ 3d^n\ 4s + h\nu \rightarrow 3p^6\ 3d^{n-2}\ 4s\ n1 + e^-$$

et

$$3p^6\ 3d^n\ 4s + h\nu \rightarrow 3p^5\ 3d^n\ 4s\ n1 \rightarrow 3p^6\ 3d^{n-2}\ 4s\ n1 + e^-$$

faisant appel à l'excitation d'un électron 3p suivie d'une désexcitation de type super Coster-Kronig.

	Cr	Fe	Ni
$3p^{3/2}$	42.3±0.5 eV	52.1±0.5 eV	66.2±0.5 eV
$3p^{1/2}$		53.0±0.5 eV	67.4±0.5 eV
$h\nu_{Res.}$	45 ±0.5 eV	54.5±0.5 eV	66.5±0.5 eV

TABLEAU V.2 - Energies de liaison des niveaux 3p comparées aux énergies de photons des résonances.

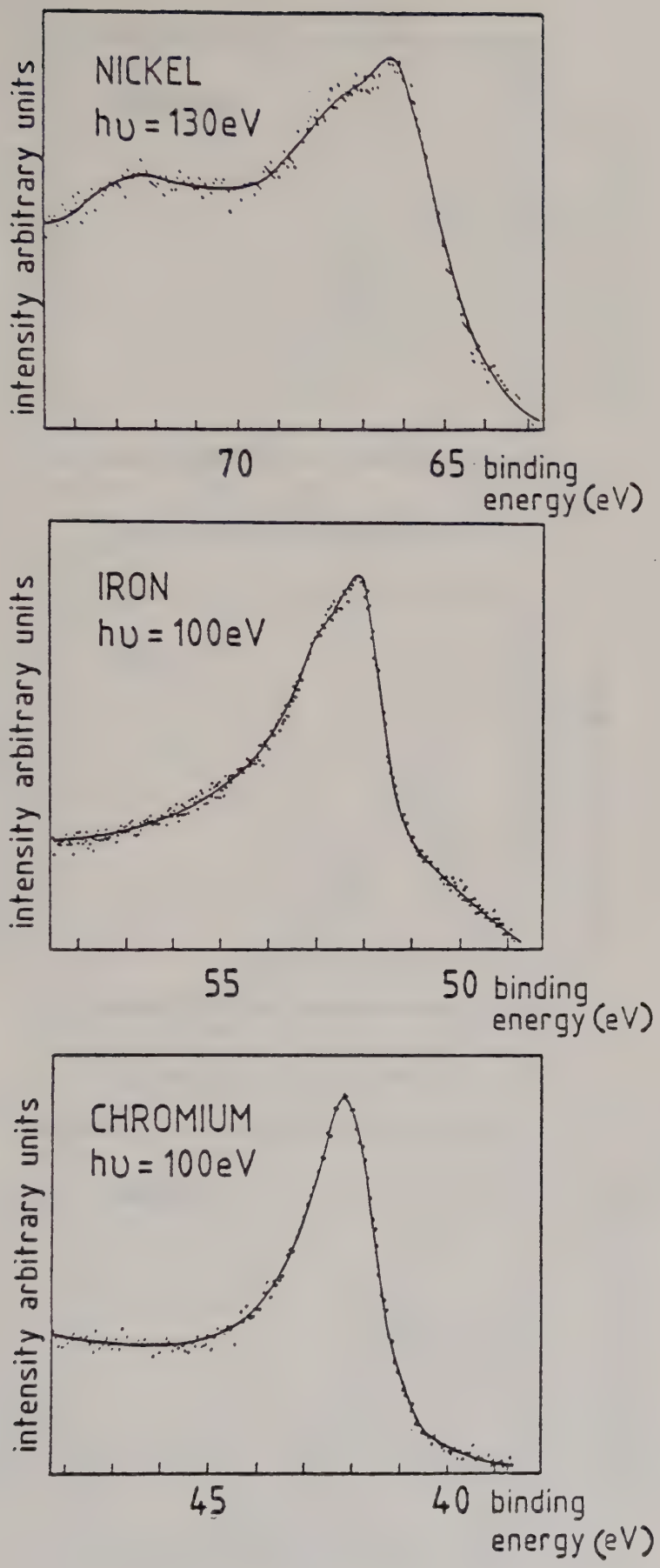


Figure V.14 - Pics d'émission des niveaux 3p du :

a) nickel, excité avec des photons de 130 eV,

b) fer, excité avec des photons de 100 eV,

c) chrome, excité avec des photons de 100 eV.

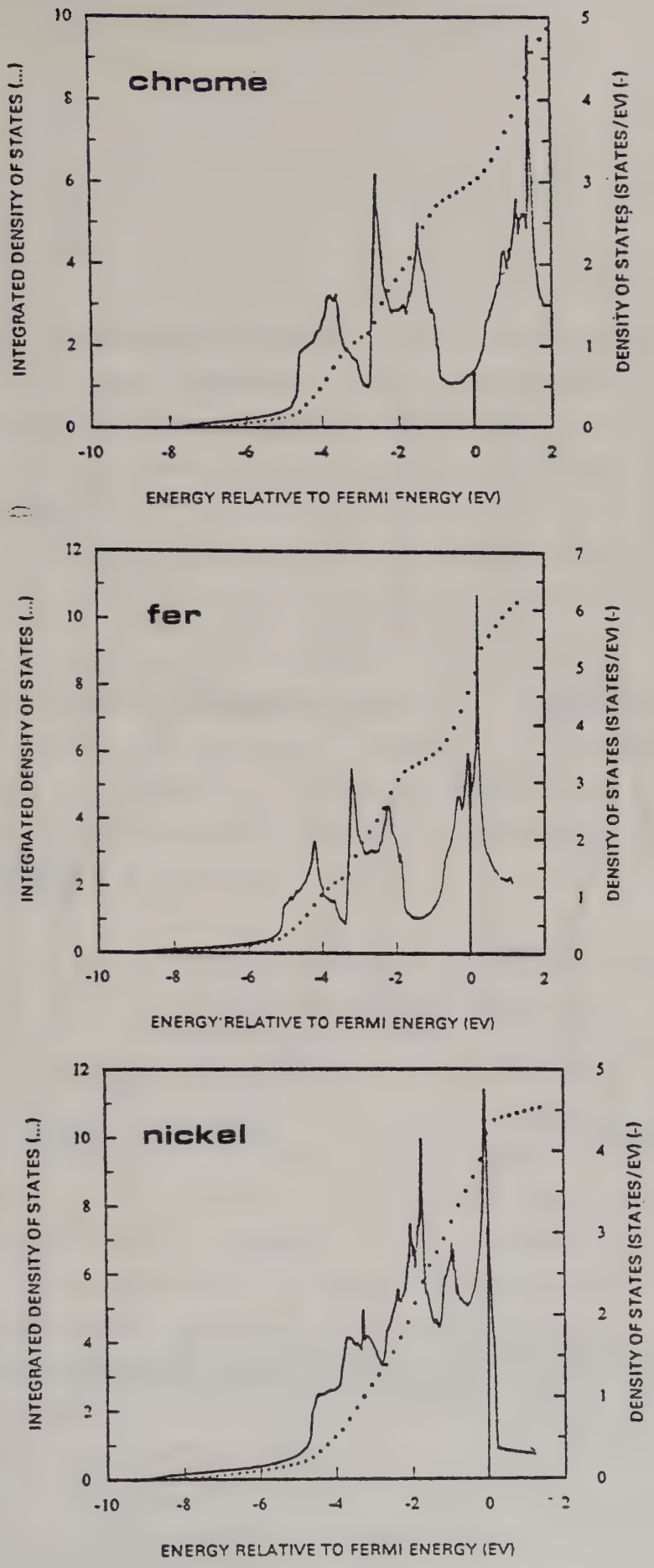

chrome
INTEGRATED DENSITY OF STATES (...)
DENSITY OF STATES (STATES/EV) (-)
ENERGY RELATIVE TO FERMI ENERGY (EV)
fer
INTEGRATED DENSITY OF STATES (...)
DENSITY OF STATES (STATES/EV) (-)
ENERGY RELATIVE TO FERMI ENERGY (EV)
nickel
INTEGRATED DENSITY OF STATES (...)
DENSITY OF STATES (STATES/EV) (-)
ENERGY RELATIVE TO FERMI ENERGY (EV)

Figure V.15 - d'après Moruzzi et al. (référence / 18 /).
Densités d'états paramagnétiques calculées pour le chrome, le fer et le nickel.

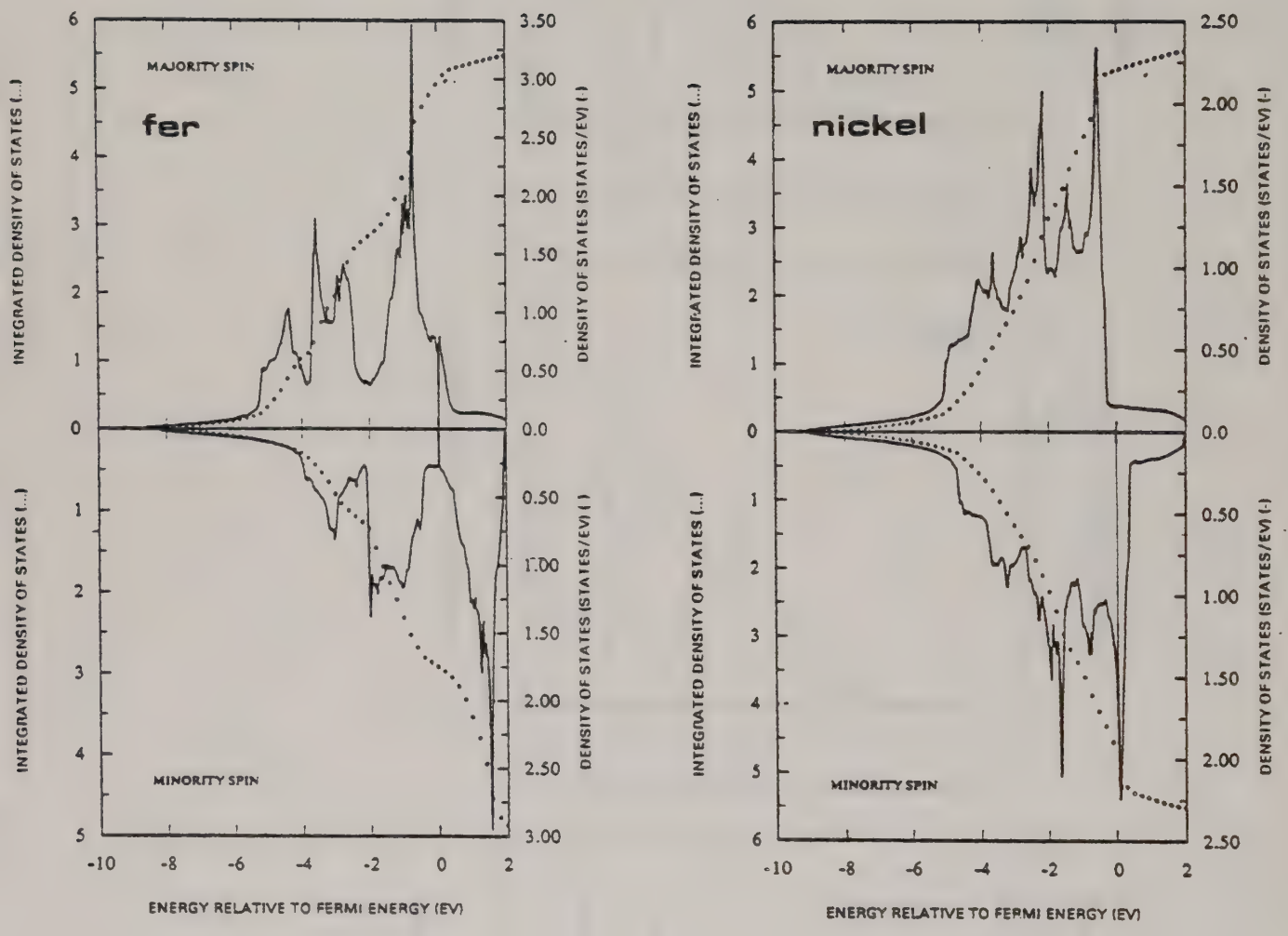


Figure V.16 - d'après Moruzzi et al. (référence / 18 /).
Densités d'états ferromagnétiques calculées pour le fer et le nickel.

Comme on l'a vu dans le paragraphe précédent, dans les métaux à bande d incomplète l'électron excité nl doit être principalement un électron 3d. Or, dans le nickel, les niveaux 3d vides se situent juste au-dessus du niveau de Fermi, alors que dans le chrome, la bande d est à moitié pleine et les niveaux 3d vides s'étendent bien au-delà du niveau de Fermi. Si on se réfère aux calculs de densités d'états de Moruzzi et al. / 18 / dont les résultats sont reproduits sur les figures V.15 (calcul paramagnétique) et V.16 (calcul ferromagnétique), on note qu'il y a un maximum de densité d'états non occupés à 1,5 eV environ du niveau de Fermi pour le chrome ; pour le fer également un maximum de densité d'états à 1,5 eV du niveau de Fermi qui correspond à des états de spin minoritaire non occupés, alors que pour le nickel ce maximum de densité d'états se situe à peine à 100 meV du niveau de Fermi. Il semble donc que la résonance se produise à l'énergie de photons qui correspond à l'énergie d'excitation d'un électron 3p vers le maximum de densité d'états 3d vides.

Un autre fait qui montre le rôle joué par les niveaux 3d vides dans le phénomène de résonance, est l'évolution de l'intensité du satellite à la résonance comparé au pic principal lorsque le nombre d'électrons 3d varie. Ainsi, on a reporté sur la figure V.17 les résultats obtenus pour les différents métaux dans des conditions comparables : lumière en incidence rasante, rapports I_{sat}/I_{3d} mesurés à la normale aux faces (110) de cuivre, nickel, fer et chrome et à la normale à la face (1.000) du cobalt. L'abscisse est le numéro atomique de l'élement considéré. Seule une mesure intégrée angulairement permettrait une détermination précise du rapport entre les sections efficaces des deux processus : émission directe d'un électron de valence (pic principal) processus d'émission faisant intervenir plusieurs électrons (satellite). On peut toutefois relever une tendance générale : plus le nombre d'électrons 3d est important, plus l'intensité de la résonance est faible.

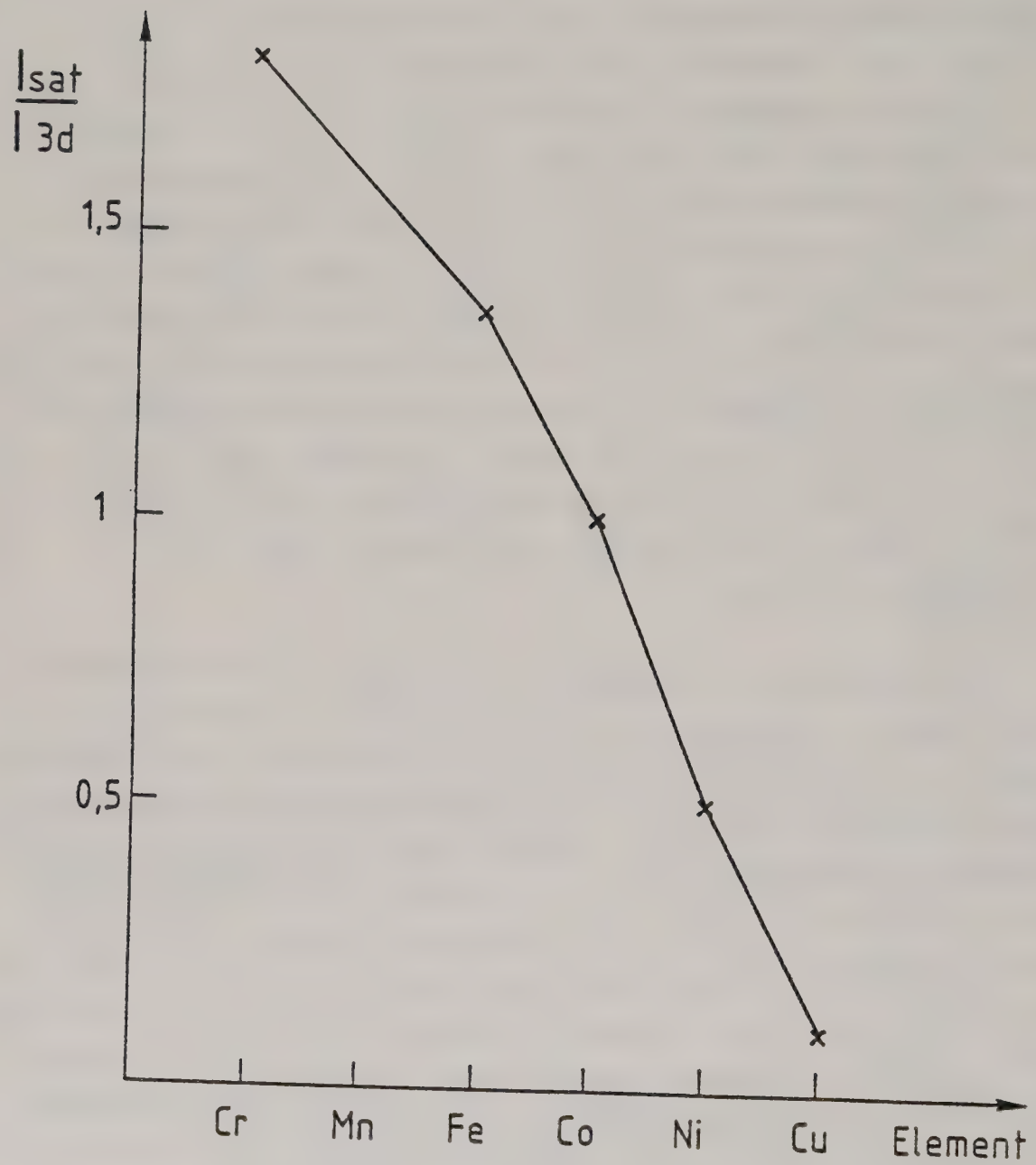


Figure V.17 - Rapport entre l'intensité du satellite et celle du pic 3d, à la résonance, mesuré à la normale à une face (110) de chrome, fer, nickel, cuivre ou (000 1) de cobalt. L'angle d'incidence de la lumière est de 30°.

On confirme ainsi l'affirmation de Penn / 31 / : la résonance est due principalement aux niveaux 3d vides.

5 - Comparaison avec les résultats obtenus par spectroscopie Auger

Lorsque l'énergie des photons est supérieure à celle de la résonance, l'électron 3p est photoémis et la création de ce trou 3p est suivie d'une émission Auger $M_{2,3}VV$: alors qu'un électron de valence vient remplir le trou 3p, un autre électron de valence est émis :

$$3p^6\ 3d^n\ 4s + h\nu \rightarrow 3p^5\ 3d^n\ 4s + e^-$$

suivi de :

$$3p^5\ 3d^n\ 4s \rightarrow 3p^6\ 3d^{n-2}\ 4s + e^-$$

Ces électrons Auger sont donc émis à une énergie cinétique indépendante de l'énergie des photons dont le seul rôle est de produire l'émission de l'électron de coeur. On observe ce pic à énergie cinétique constante (noté A sur les figures V.8, V.9 et V.10) dans les cinq métaux de la série 3d étudiés : chrome, fer, cobalt, nickel et cuivre).

Si les électrons n'interagissaient pas du tout, l'énergie cinétique de ce pic Auger serait :

$$E_{cin} = E_{3p} - 2\ E_{3d}$$

où E_{3p} et E_{3d} sont respectivement les énergies de liaison moyennes des électrons 3p et 3d.

On définit alors ΔE_A comme la différence entre l'énergie cinétique mesurée des électrons Auger, et l'énergie cinétique ci-dessus définie dans un processus hypothétique où les électrons seraient indépendants :

$$\Delta E_A = E_{3p} - 2\ E_{3d} - E^{mes.}_{Auger}$$

	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
E_{Auger}	38.0±1 eV	48.5±1 eV	54.0±1 eV	60.0±1 eV	63.5±0.5 eV 61.5±0.5 eV
E_{3p}	42.3 eV	52.1 eV 53.0 eV	59.0 eV	66.2 eV 67.4 eV	75.0 eV 77.0 eV
E_{3d}	1.5 eV	1.5 eV	1.5 eV	1.5 eV	3.0 eV
ΔE_A	1.3±1 eV	1.0±1 eV	2.0±1 eV	4.0±1 eV	7.5±0.5 eV
U_{eff}		1 eV	1 eV	4 eV	8 eV
$\Delta\varepsilon$	1.3±0.8 eV	2.6±0.8 eV	3.7±0.8 eV	5.3±0.8 eV	8.6±0.3 eV

TABLEAU V.3 - Comparaison entre les paramètres de corrélation obtenus expérimentalement par photoémission ($\Delta E_A = E_{3p} - 2E_{3d} - E_{Auger}$) et par spectroscopie Auger $L_{23}\ M_{45}\ M_{45}$ par Antonides et al. (U_{eff}) et par Yin et al. ($\Delta\varepsilon$).

Les valeurs de ΔE_A mesurées sont répertoriées ci-contre (Tableau V.3) et comparées aux valeurs obtenues selon la même définition par Antonides et al. / 71 / et Yin et al. / 72 / à partir de mesures de spectroscopie Auger $L_{2,3}\ M_{4,5}\ M_{4,5}$. Les résultats sont très voisins, indiquant que les processus de relaxation sont similaires.

Comme l'ont montré Tréglia et al., cet écart en énergie n'est égal à U que dans la limite atomique. Reprenant les résultats expérimentaux de Yin et al. / 72 /, Tréglia et al. / 69 / ont déduit des valeurs de U égales à 2,4 eV dans le nickel, 1,1 eV dans le cobalt et $\sim$ 1 eV dans le fer. Les positions des satellites mesurées sur les spectres de photoémission nous avaient conduits à des évaluations de U plus voisines les unes des autres pour cette série de métaux. Ce ne sont toutefois que des évaluations assez approximatives ; de plus, les processus sont différents : pour les phénomènes observés en photoémission (satellite, diminution de la largeur de la bande d, réduction du dédoublement d'échange) il y a émission d'un seul électron, alors que dans un processus Auger, deux électrons sont émis. Les phénomènes de relaxation et d'écrantage peuvent donc être différents et conduire à des valeurs différentes du paramètre U.

6 - Différence entre le nickel et les autres métaux

Nous avons montré qu'il y avait une grande similarité entre les résultats obtenus sur les métaux à bande d incomplète ; il y a toutefois quelques différences entre le nickel et les autres métaux étudiés.

Dans le nickel, le premier satellite (à 6 eV du niveau de Fermi) est observé pour toutes les énergies de photons alors que dans les autres métaux de transition, il disparaît au-delà de la résonance. De plus, pour le nickel, à la résonance, apparaît un deuxième satellite (à 13 eV du niveau de Fermi) que nous avons attribué à un état final $3d^7$ (trois trous sur le même site).

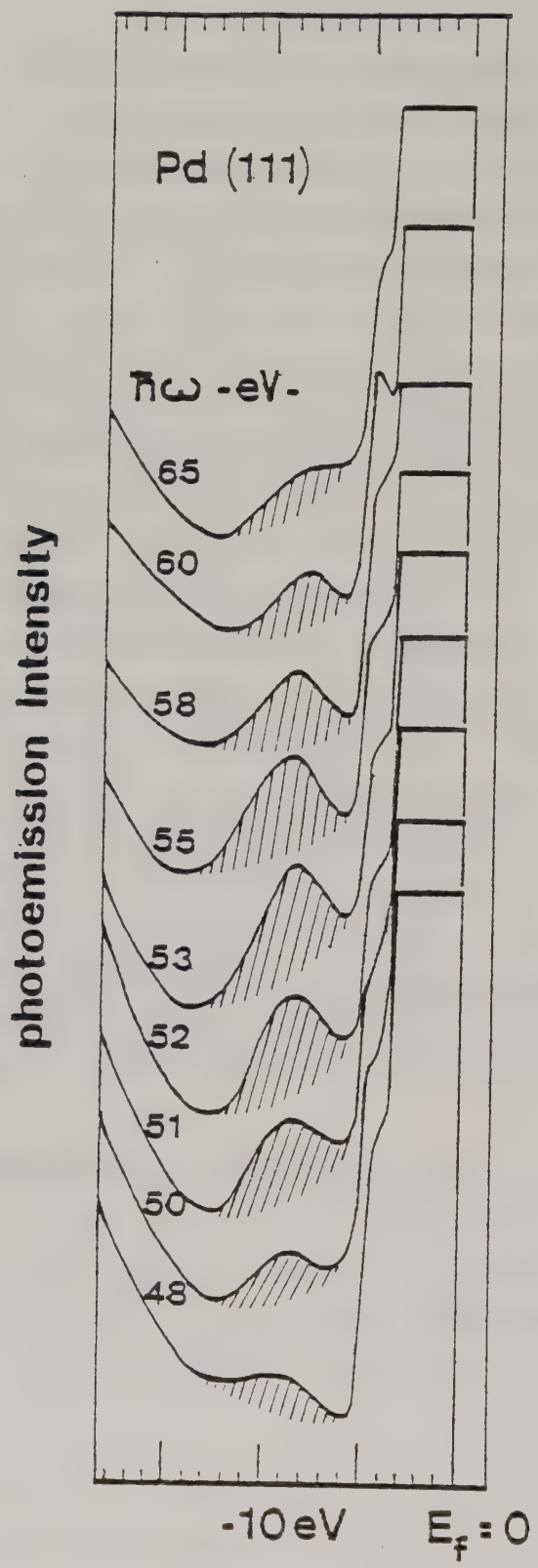


Figure V.18 - Spectres de photoémission obtenus à la normale à une face (111) de palladium. L'énergie des photons est comprise entre 48 eV et 65 eV. On observe le satellite à 8,5 eV du niveau de Fermi.

On peut comprendre la persistence du satellite au-delà de la résonance, en considérant la plus forte localisation des orbitales 3d du nickel. Le processus :

$$3p^6\ 3d^n\ 4s + h\nu \rightarrow 3p^6\ 3d^{n-2}\ 4s\ nl + e^-$$

est toujours possible ; par contre, dans les autres métaux où les électrons 3d ont plus un comportement "de bande" (la largeur de la bande d augmente lorsque le nombre d'électrons d diminue) le temps de vie d'une telle excitation atomique est plus court. Ainsi, la probabilité de ce processus devient très faible, et on n'observe que le pic Auger. Davis et Feldkamp / 61 / d'une part, Parlebas et al. / 46 / d'autre part, ont en effet montré que des effets de relaxation des électrons de conduction différents peuvent fortement favoriser le pic Auger au détriment du satellite, au-delà de la résonance.

De la même façon, on peut penser que la localisation des électrons 3d peut favoriser, à la résonance, la création d'un trou 3d en même temps que la création du trou 3p et conduire à un état final à trois trous :

$$3p^6\ 3d^n\ 4s + h\nu \rightarrow 3p^5\ 3d^{n-1}\ 4s\ nl^2 \rightarrow 3p^6\ 3d^{n-3}\ 4s\ nl^2 + e^-$$

Ce processus correspond au deuxième satellite observé à la résonance dans le nickel.

7 - Le palladium

Pour compléter cette étude comparative des différents métaux de transition, citons les résultats que nous avons obtenus sur le palladium. Nous avons représenté sur la figure V.18 les spectres de photoémission à la normale à une face (111) de palladium ; l'angle d'incidence de la lumière est de 27° par rapport à la normale à la face cristalline, de façon à minimiser l'intensité d'émission de la bande s-p. Nous avons représenté les spectres obtenus avec des photons dont l'énergie est com-

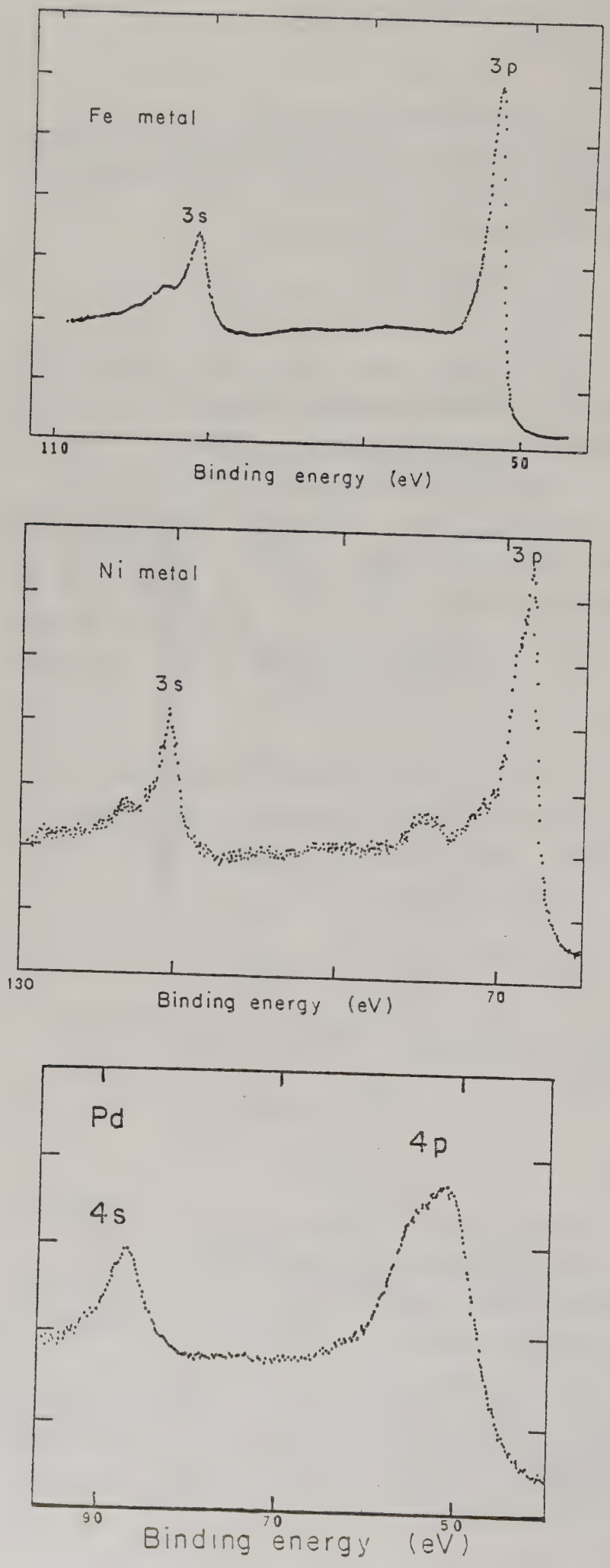


Figure V.19 - d'après Kowalczyk (référence / 73 /).
Pics d'émission X du fer (3p, 3s), du nickel (3p, 3s) et du palladium (4p, 4s).

prise entre 48 eV et 65 eV, le seuil d'excitation des électrons 4p étant 51 eV selon Bearden et Burr / 70 /. Les courbes ont été normalisées à l'intensité d'émission du pic principal.

On remarque alors que :

- On observe un satellite à énergie de liaison constante ; son intensité reste très faible mais a un comportement résonnant au voisinage du seuil d'excitation des électrons 4p.
- La distance entre le satellite et le pic principal est d'environ 6 eV.
- Le pic Auger, qui devrait apparaître au-delà de la résonance, à énergie cinétique constante, n'existe pas.

Dans les métaux de transition de la série 3d, le pic Auger correspond à la transition Auger $M_{2,3}\ M_{4,5}\ M_{4,5}$ après éjection d'un électron 3p, deux électrons 3d sont diffusés, l'un vers le niveau 3p vide, l'autre vers un état non lié. Pour le palladium, le pic Auger attendu au-delà de la résonance correspond à la transition $N_{2,3}\ N_{4,5}\ N_{4,5}$ (création d'un trou 4p suivie de la diffusion de deux électrons 4d). Or, les mesures faites en photoémission X par Kowalczyk / 73 / (figure V.19) montrent que les pics d'émission dus aux niveaux 4p du palladium sont plus larges et moins intenses que ceux dus aux niveaux 3p du nickel ou des autres métaux de la série 3d ; la transition Auger donnerait donc lieu à un pic d'émission plus large et moins intense qui ne serait alors plus observable.

La largeur des niveaux 4p serait également une des causes de la faible intensité du satellite à la résonance (environ 10 % du pic principal). A cela s'ajoute le fait que le nombre de trous 4d du palladium est très faible : environ 0,36 trou, alors qu'il y a 0,6 trou 3d dans le nickel.

La distance entre le pic principal et le satellite, 6 eV, est très voisine de celle qui est mesurée sur le nickel

et les autres métaux de la série 3d. La largeur de la bande d étant comparable (W = 5 eV selon Moruzzi et al. / 18 /), la valeur du paramètre U de Hubbard doit être très voisine.

Le palladium a donc un comportement analogue à celui des métaux à bande 3d incomplète.

III - Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus sur les métaux à bande d incomplète s'interprète bien en utilisant les modèles élaborés pour rendre compte des effets observés en photoémission sur le nickel, confirmant ainsi l'importance des corrélations entre électrons d dans ces métaux.

De plus, ces expériences ont montré le rôle prépondérant joué par les niveaux d vides dans la résonance du satellite de la bande de valence au seuil d'excitation des électrons 3p : l'intensité du satellite à la résonance est fonction croissante du nombre de trous d du système considéré.

La position du satellite par rapport au pic principal est pratiquement constante dans tous ces métaux, suggérant que l'énergie moyenne de corrélation entre électrons d varie peu.

La différence entre le nickel et les autres métaux de la série d (second satellite à la résonance, persistence du premier satellite au-delà de la résonance) peut être due à une plus forte localisation des électrons 3d.

CONCLUSION

L'étude du nickel en photémission angulaire nous a permis de mettre clairement en évidence le double caractère des électrons d : ils ont des propriétés d'électrons partiellement localisés et partiellement itinérants. La dispersion des pics de photoémission en fonction de l'énergie de photons incidents et leurs variations d'intensité en fonction de la polarisation de la lumière s'interprètent à priori dans un modèle de bande à électrons indépendants ; par contre, la bande d ainsi obtenue, beaucoup plus étroite que ne le prévoyaient les calculs, l'existence d'un satellite à 6 eV du niveau de Fermi pour toutes les énergies de photons, le brusque maximum d'intensité du satellite au seuil d'excitation des niveaux 3p ne peuvent être compris sans tenir compte des corrélations dues au caractère localisé des électrons 3d.

En traitant le modèle de Hubbard par une théorie de perturbations par rapport au paramètre U/W (U intégrale de Coulomb, W largeur de la bande d), Tréglia et al. / 35, 36 / rendent bien compte de l'ensemble des résultats de photoémission angulaire du nickel pour une valeur du paramètre U égal à 2 eV. Comme l'ont montré Friedel et Noguera / 74 /, la valeur de ce paramètre n'est pas égale à l'énergie moyenne d'interaction entre électrons d centrés sur le même site : des effets négligés dans le modèle de Hubbard tels que les hybridations de bande et les répulsions entre électrons centrés sur des sites voisins modifient notalement U. Toutefois, le modèle de Hubbard permet une bonne description des effets observés.

La résonance du satellite ^1G de la configuration $3d^8 4s^2$ de Cu^+ au seuil d'excitation des électrons 3p mesurée sur une vapeur de cuivre, a confirmé l'origine principalement atomique de la résonance du satellite du nickel métallique / 75 /. Notons que très récemment, Schmidt et al. / 76 / ont

observé des résonances analogues sur des vapeurs de fer, cobalt et nickel.

Enfin, nous avons complété notre étude en analysant les spectres de photoémission d'autres métaux de transition (chrome, fer, cobalt / 77 / et palladium / 78 /) et du nickel hydrogéné. Nous avons montré qu'il y avait une grande analogie entre les résultats obtenus sur ces systèmes à bande d incomplète, pour lesquels les corrélations entre électrons d restent importantes (U et W sont du même ordre de grandeur). Dans tous les cas, nous avons observé des satellites dus à des états finaux à deux trous en interaction sur le même site ; la distance entre le satellite et le pic principal ne varie pas beaucoup : 6,5 eV pour le chrome, 5,0 eV pour le fer, 5,5 eV pour le cobalt, 5,3 eV pour le nickel, 6 eV pour le palladium. Ces résultats semblent indiquer que l'énergie moyenne d'interaction entre deux trous 3d sur le même site et les processus d'écrantage sont très voisins.

Toutefois, Tréglia et al. / 35 / ont montré que le fait de diminuer le nombre d'électrons 3d dans une bande plus qu'à moitié pleine a tendance à éloigner le satellite du pic principal pour une valeur du paramètre de Hubbard U constante ; les résultats expérimentaux semblent donc prouver que U a tendance à décroître lorsqu'on passe dans la série 3d du nickel au chrome. Ceci peut s'interpréter comme une moindre localisation des électrons 3d en accord avec une augmentation de la largeur de bande d.

Nous avons mis en évidence le rôle prépondérant joué par les niveaux d vides en mesurant l'intensité de la résonance du satellite comparé au pic principal dans les différents métaux : elle croît avec le nombre d'états d vides pour une bande d plus qu'à moitié pleine. Fuggle et al. / 79 / sont arrivés à des conclusions similaires en étudiant différents alliages de nickel.

Toutefois pour ces métaux, nous n'avons pas mené une étude aussi poussée que pour le nickel. En particulier, nous

n'avons pas pu mesurer précisément la structure de bande dans les directions de haute symétrie, ni le dédoublement d'échange. En effet, nous n'avons pas obtenu des variations d'intensité des pics avec la polarisation du rayonnement suffisamment claires pour en déduire la symétrie des états initiaux mis en jeu et identifier ainsi correctement une bande le long de la zone de Brillouin. Nous pensons qu'il y a à cela plusieurs raisons : la qualité cristalline des surfaces était un peu moins bonne. De plus, le dédoublement d'échange prévu étant plus important ($\sim$ 1 eV dans le cobalt et le fer au lieu de 0,3 eV dans le nickel), le mélange de bandes de symétries différentes doit être plus important. Des résultats plus précis pourront certainement être obtenus à partir d'expériences de photoémission angulaire où l'on mesure la polarisation de spin. De telles expériences ont déjà été faites (Clauberg et al. / 62 /) mais avec une résolution énergétique médiocre ($\sim$ 1 eV). Des sources lumineuses plus intenses devraient conduire à de meilleurs résultats.

REFERENCES

1 - F. WUILLEUMIER
Rapport LURE 74/03.

2 - P. THIRY
Thèse d'Etat, Orsay, 4 Mars 1981.

3 - C.R. BRUNDLE
Surface Science 48, 99 (1975).

4 - Y. BALLU
High Resolution Electron Spectroscopy. Advances in Electronics and Electron Physics, 13B (1980), 257 et Thèse, Faculté des Sciences d'Orsay, Juin 1968.

5 - C. CAROLI, D. LEDERER-ROZENBLATT, B. ROULET, D. SAINT-JAMES
Phys. Rev. B8, 4552 (1973).

6 - P.J. FEIBELMAN and D.E. EASTMAN
Phys. Rev. B 10, 4932 (1974).

7 - W.E. SPICER
Phys. Rev. 112, 114 (1958).

8 - D.J. SPANJAARD, D.W. JEPSEN and P.M. MARCUS
Phys. Rev. B15, 1728 (1977).

9 - Z. HUSSAIN, S. KONO, L.G. PETERSSON, C.S. FADLEY and L.F. WAGNER
Phys. Rev. B23, 724 (1981).

10 - G.A. BURDICK
Phys. Rev. 129, 138 (1963).

11 - F.J. JANAK, A.R. WILLIAMS and V.L. MORUZZI
Phys. Rev. B 6, 4367 (1972).
Phys. Rev. B11, 1522 (1975).

12 - J. HERMANSON
Solid State Com., 22, 9 (1977).

13 - J. FRIEDEL
Transition metals dans The Physics of metals.
Ziman. Cambridge (1969).

14 - C. HERRING
Magnetism. Rado et Suhl.
Academic Press, New York and London (1966).

15 - F. GAUTIER
Itinerant magnetism.
Université Louis Pasteur, Strasbourg (1981).
Non publié.

16 - S. WAKOH and J. YAMASHITA
J. Phys. Soc. Jap. 19, 1342 (1964).

17 - J.C. SLATER and G.F. KOSTER
Phys. Rev. 94, 1498 (1954).

18 - V.L. MORUZZI, J.F. JANAK and A.R. WILLIAMS
Calculated Electronic Properties of Metals
(New York, Pergamon), 1978.

19 - U. VON BARTH and L. HEDIN
J. Phys. C 5, 1629 (1972).

20 - C.S. WANG and J. CALLAWAY
Phys. Rev. B15, 298 (1977).

21 - W. KOHN and L.J. SHAM
Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).

R. GASPAR
Acta Phys. Acad. Sci. Hung. 3, 263 (1954).

22 - J.R. ANDERSON, D.A. PAPACONSTANTOPOULOS, L.L. BOYER and J.E. SCHIRBER
Phys. Rev. B20, 8172 (1979).

23 - D.E. EASTMAN, F.J. HIMPSEL and J.A. KNAPP
Phys. Rev. Lett. 40, 1514 (1978).

24 - F.J. HIMPSEL, J.A. KNAPP and D.E. EASTMAN
Phys. Rev. B19, 2919 (1979).

25 - H. HÖCHST, S. HÜFNER and A. GOLDMAN
Z. Phys. B26, 133 (1977).

F. SZMULOWICZ and D.M. PEASE
Phys. Rev. B17, 3341 (1978).

26 - Y. BAER, P.F. HEDEN, J. HEDMAN, H. KLASSON, C. NORDLING and K. SIEGBAHN
Physica Scripta 1, 55 (1970).

27 - S. HÜFNER and G.K. WERTHEIM
Physics Letters 51A, 299 (1975).

28 - C. GUILLOT, Y. BALLU, J. PAIGNE, J. LECANTE, K.P. JAIN, P. THIRY, R. PINCHAUX, Y. PETROFF and L.M. FALICOV
Phys. Rev. Lett. 39, 1632 (1977).

29 - S. HÜFNER, G.K. WERTHEIM, D.N.E. BUCHANAN and K.W. WEST
Phys. Lett. 46A, 420 (1974).

S. DONIACH and M. SUNJIC
J. Phys. C3, 285 (1970).

30 - J. FANO
Phys. Rev. 124, 1866 (1961).

31 - D.R. PENN
Phys. Rev. Lett. 42, 921 (1979).

D.R. PENN
J. Appl. Phys. 50, 7480 (1979).

32 - L.C. DAVIS and L.A. FELDKAMP
J. Appl. Phys. 50, 1944 (1979).

33 - J. KANSKI, P.O. NILSSON and C.G. LARSSON
Solid State Com. 35, 397 (1980).

R.J. SMITH, J. ANDERSON, J. HERMANSON and G.P. LAPEYRE
Solid State Com. 21, 459 (1977).

34 - G. TREGLIA, F. DUCASTELLE and D. SPANJAARD
Sol. St. Com. 39, 1113 (1981).

35 - G. TREGLIA, F. DUCASTELLE and D. SPANJAARD
J. Physique 41, 281 (1980).

36 - G. TREGLIA, F. DUCASTELLE and D. SPANJAARD
J. Physique 43, 341 (1982).

37 - D.E. EASTMAN and F.J. HIMPSEL
Physics of transition metals, 1980.
The Institute of Physics, Bristol and London, 1981, p. 115.

38 - J. PENDRY
Electron Emission from Solids dans :
"Photoemission and the electronic properties of surfaces",
B. Feuerbacher, B. Fitton, R.F. Willis, éditeurs
John Wiley et Sons (Chichester, Mew York, Brisbane,
Toronto), 1978.

39 - D. SPANJAARD
Cours Orsay, 1978. Non publié.

40 - P. HEIMANN and H. NEDDERMEYER
J. Phys. F6, L 257 (1976).

41 - E. DIETZ, U. GERHARDT and C.J. MAETZ
Phys. Rev. Lett. 40, 892 (1978).

42 - W. EIB and S. ALVARADO
Phys. Rev. Lett. 37, 444 (1976).

43 - I.D. MOORE and J.B. PENDRY
J. Phys. C 11, 4615 (1978).

44 - F.J. HIMPSEL, J.A. KNAPP and D.E. EASTMAN
Phys. Rev. B 19, 2919 (1979).

45 - E. KISKER, W. GUDAT, M. CAMPAGNA, E. KUHLMAN,
H. HOPSTER and I.D. MOORE
Phys. Rev. Lett. 43, 966 (1979).

46 - J.C. PARLEBAS, A. KOTANI and J. KANAMORI
Sol. St. Com. 41, 439 (1982).

47 - M. IWAN, F.J. HIMPSEL and D.E. EASTMAN
Phys. Rev. Lett. 43, 1829 (1979).

48 - ROULET and ALEXANDRE
J. of Vac. Sc. Techn. 19, 253 (1981).

49 - J.M. DYKE, N.K. FAYARD, A. MORRIS and I.R. TRICKLE
J. Phys. B 12, 2985 (1979).

50 - M.O. KRAUSE
Proceedings of the International Conference on Vaccuum Ultraviolet Radiation Physics, Charlottesville, USA, 1980. Extended Abstracts II.49.

51 - C.E. MOORE
Atomic Energy Levels. U.S. National Bureau of Standards. Circular n° 467 (U.S., G.P.O., Washington, D.C., 1949, 1952, 1958).

52 - F. COMBET-FARNOUX et M. BEN AMAR
Phys. Rev. A 21, 1975 (1980).
et
M. BEN AMAR
Thèse, Paris VI (1979).

53 - R. BRUHN, B. SONNTAG and H.W. WOLFF
J. Phys. B 12, 302 (1979).

54 - L.C. DAVIS and L.A. FELDKAMP
Phys. Rev. A 24, 1862 (1981).

55 - J.A.R. SAMSON and J.L. GARDNER
J. of the Opt. Soc. of America 62, 856 (1972).

56 - F. COMBET-FARNOUX
Résultats non publiés.

57 - Y. YAFET
Phys. Rev. B 21, 5023 (1980).

58 - R. BRUHN, E. SCHMIDT, H. SCHRÖDER and B. SONNTAG
J. Phys. B 15, L 441 (1982).

59 - G.A. SAWATZKY
Phys. Rev. Lett. 39, 504 (1977).

60 - N. MARTENSSON and B. JOHANSSON
Phys. Rev. Lett. 45, 482 (1980).

61 - L.C. DAVIS and L.A. FELDKAMP
Phys. Rev. Lett. 44, 673 (1980).
Phys. Rev. B 23, 6239 (1981).

62 - R. CLAUBERG, W. GUDAT, E. KISKER, E. KUHLMAN and G.M. ROTHBERG
Phys. Rev. Lett. 47, 1314 (1981).

63 - L.A. FELDKAMP and L.C. DAVIS
Phys. Rev. Lett. 43, 151 (1979).

64 - A. TRAVERSE, T. KACHNOWSKI, L. THOME et H. BERNAS
Phys. Rev. B 22, 4355 (1980).

65 - M. GUPTA and J.P. BURGER
J. Phys. F 10, 2649 (1980).

66 - A. BANSIL, R. PRASAD, S. BESSENDORF, L. SCHWARTZ, W.J. VENEMA, R. SEENSTRA, S. BLOM and R. GRISSEN
Solid State Commun. 32, 1115 (1979).

67 - L. BROSSARD, L. THOME, A. TRAVERSE, H. BERNAS, J. CHAUMONT et F. LALU
Phys. Status Solidi a 68 , 619 (1981)

68 - H.E. SCHIOTT
Kgl. Dom. Vidensk. Selsk.
Mat. Fys. Medd. 35, 9 (1966).

69 - G. TREGLIA, M.C. DESJONQUERES, F. DUCASTELLE and D. SPANJAARD
J. Phys. C 14, 4347 (1981).

70 - J.A. BEARDEN and A.F. BURR
Rev. of Modern Physics 39, 125 (1967).

71 - E. ANTONIDES, E.C. JANSE and G.A. SAWATZKY
Phys. Rev. B 15, 1669 (1977).

72 - Lo I YIN, TUNG TSANG and I. ADLER
Phys. Rev. B 15, 2974 (1977).

73 - S.P. KOWALCZYK
Thèse non publiée. Janvier 1976.
University of California. Berkeley.

74 - J. FRIEDEL et C. NOGUERA
Proceeding International Conference of Quantum Chemistry. ICQC4, Uppsala, Juin 1982.

75 - D. CHANDESRIS, C. GUILLOT, G. CHAUVIN, J. LECANTE and Y. PETROFF
Phys. Rev. Lett. 18, 1273 (1981).

76 - E. SCHMIDT, H. SCHRÖDER, B. SONNTAG, H. VOSS and H.E. WETZEL
A paraître.

77 - D. CHANDESRIS, J. LECANTE et Y. PETROFF
Phys. Rev. B 27, 2630 (1983).

78 - D. CHANDESRIS, G. KRILL, G. MAIRE, J. LECANTE and Y. PETROFF
Solid State Com. 37, 187 (1981).

79 - J.C. FUGGLE, F. ULRICH HILLEBRECHT, R. ZELLER, Z. ZOLNIEREK and P.A. BENNETT
Phys. Rev. B 27, 2145 (1983).

RESUME

Cette étude de métaux de transition par photoémission angulaire utilisant le rayonnement synchrotron comme source lumineuse,nous a permis de mettre en évidence le double caractère itinérant et localisé des électrons d.

Un modèle simple testé sur un métal bien connu,le cuivre,nous a permis de déduire de nos mesures la structure de bandes du nickel. Les résultats montrent très clairement l'importance des corrélations entre électrons d qui se traduisent par plusieurs effets: rétrecissement de la bande d, élargissement des raies de photoémission, apparition d'un satellite.

Nous avons prouvé l'origine principalement atomique de la résonance du satellite observé dans tous les métaux à bande d incomplète étudiés: le chrome, le fer, le cobalt, le nickel, le palladium. En comparant nos résultats à différents calculs, nous avons pu déduire une évaluation du paramètre U du modèle de Hubbard dans ces différents métaux.

MOTS CLES :

Métaux de transition , corrélations , photoémission , rayonnement synchrotron.